



## 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

# 수중 유기물에 대한 세라믹 막의 수처리 특성

Water Treatment Characteristics of Ceramic  
Membrane for Aqueous Organic Matter

2016년 2월

서울대학교 대학원  
생태조경 · 지역시스템공학부  
지역시스템공학전공

손 정 우

## 국 문 초 록

최근 양질의 수자원의 안정적인 공급에 대한 요구가 확대되면서 공정이 간단하고 양질의 수자원을 확보할 수 있는 막 공정이 주목을 받고 있다. 그 중에서도 세라믹 막은 물리화학적 강도와 투과성이 우수하여 다양한 분야에의 적용이 기대되고 있다. 한편, 막 공정에서 필연적으로 발생하는 막 오염은 막 공정의 효율을 떨어뜨리고 막의 수명을 단축시키게 되므로 제어할 필요가 있으며, 수처리 공정에 있어서 막 오염을 유발하는 주요한 물질은 수중에 존재하는 유기물이다. 또한, 막 오염은 막 공정의 운전인자인 막간압력차에 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 세라믹 막을 이용하여 수중에 존재하는 유기물을 제거하는 경우의 여과 특성과 막 오염 기작 및 특성을 살펴보았다. 실험은 십자류 여과방식을 이용하여 일정한 십자류유량과 온도 조건에서 막간압력차를 변화시켜 여과수가 2 L가 될 때까지 진행하였다. 유입수는 증류수 (D.W.), 모사수인 Humic acid 용액 (HA10, HA20)과 현장수 (HR, SN)를 대상으로 하였다. 유입수, 여과수, 농축수에 대하여 정성분석인 F-EEM, 정량분석인 DOC, UVA<sub>254</sub>, SUVA를 통하여 수질분석을 수행하였다. 여과실험에 앞서 세라믹 막의 성능을 평가하기 위하여 증류수를 이용하여 투과실험을 진행하였다. 실험에 사용한 세라믹 막의 투과성능 (Permeability)은 10, 25, 40 °C로 온도가 증가함에 따라 각각  $233.76 \pm 2.92$ ,  $320.06 \pm 5.07$ ,  $396.68 \pm 4.50$  LMH로 증가하였으며, 이는 온도가 올라감에 따라 물의 점성이 낮아져 flux가 증가하였기 때문이다. 유입수를 대상으로 여과실험을 수행한 결과, 막간압력차가 증가할수록 flux의 감소가 크게 일어나고 여과시간은 단축되는 경향을 보였으며, 모사수보다 현장수의 flux 감소가 크게 나타났다. 유입수, 여과수, 농축수

의 수질 특성을 분석한 결과, 모사수인 HA10과 HA20은 소수성 고분자 물질로, 현장수인 HR과 SN은 친수성 저분자 물질로 주로 이루어진 것으로 나타났다. 이러한 유입수의 특성으로 인하여 여과과정에서 소수성을 가지는 모사수는 농축이 일어나면서 막 오염이 적게 발생하였으나, 친수성을 가지는 현장수는 농축이 되기보다는 막 표면에 막 오염을 유발하는 것으로 나타났다. 여과실험의 결과를 바탕으로 Hermia 모델을 이용하여 막 오염의 기작을 해석한 결과, 전체적으로 Cake formation 모델이 실험값을 가장 잘 모사하는 것으로 나타났다. 여과실험 후 단계적인 세척으로 회복된 flux와 직렬저항모델을 이용하여 막 오염 특성을 평가하였다. 막간압력차가 증가할수록 총 막 오염은 증가하였으며, 물리적 세척으로 회복이 불가능한 비가역적 막 오염의 비율 또한 증가하는 것으로 확인하였다. 또한, 모사수인 HA10과 HA20보다 현장수인 HR과 SN의 막 오염이 크게 발생하였다.

**주요어** : 세라믹 막, 수중 유기물, 막 오염, 수처리

**학 번** : 2014-20055

# 목 차

초 록 .....	i
목 차 .....	iii
List of Tables .....	v
List of Figures .....	vi
 제 1 장 서 론 .....	 1
1.1 연구의 배경 .....	1
1.1.1 막 공정 .....	1
1.1.2 분리막 - 세라믹 막 .....	2
1.1.3 막 오염 .....	5
1.1.4 수중유기물 .....	7
1.2 연구의 목적 .....	8
1.3 연구의 방법 .....	8
 제 2 장 선행 문헌 연구 .....	 9
2.1 운전조건과 유입수의 특성에 따른 막 오염의 영향 ...	9
2.2 수중 유기물 처리에 대한 세라믹 막의 적용 .....	15
 제 3 장 재료 및 방법 .....	 21
3.1 유입수 .....	21
3.2 세라믹 막 및 세라믹 막 장치 .....	23
3.3 실험방법 및 실험조건 .....	27
3.3.1 실험방법 .....	27
3.3.2 실험조건 .....	28

3.4 수질 분석 .....	30
3.4.1 정성 분석 .....	30
3.4.2 정량 분석 .....	33
3.5 모델 분석 .....	34
3.5.1 Hermia 모델 .....	34
3.5.2 직렬저항 모델 .....	36
 제 4 장 결과 및 고찰 .....	 38
4.1 세라믹 막의 투과 특성 .....	38
4.1.1 Flux에 영향을 미치는 요인 .....	38
4.1.2 Permeability 및 막 자체의 저항 .....	41
4.2 세라믹 막의 수처리 특성 .....	43
4.2.1 여과 특성 .....	43
4.2.2 수질 특성 .....	46
4.2.2.1 정성 분석 .....	46
4.2.2.2 정량 분석 .....	50
4.2.3 모델 분석 .....	55
4.2.3.1 Hermia 모델 : 기작 분석 .....	55
4.2.3.2 직렬저항 모델 : 막 오염 분석 .....	59
 제 5 장 결론 .....	 62
 참고문헌 .....	 63
Abstract .....	72

## List of Tables

Table 1	Characteristics of different pressure-driven membrane .....	3
Table 2	Effects of operating condition and characteristics of feed water for ceramic membrane fouling .....	10
Table 3	Types of feed water for application of ceramic membrane .....	16
Table 4	Characteristics of feed water .....	22
Table 5	Characteristics of ceramic membrane .....	24
Table 6	Operating conditions .....	29
Table 7	Permeability of ceramic membrane .....	42
Table 8	Flux declines and filtration times .....	45
Table 9	Water quality analysis .....	52
Table 10	Hermia model parameters obtained by fitting models to experimental data .....	56

## List of Figures

Figure 1	Filtration type: (a) Dead-end filtration; (b) Cross-flow filtration .....	4
Figure 2	Principle fouling mechanism of membrane filtration .....	6
Figure 3	Digital images: (a) Ceramic membrane; (b) Ceramic membrane system .....	25
Figure 4	Schematic system flow chart of the ceramic membrane system .....	26
Figure 5	Digital images: (a) TOC analyzer; (b) UV/Vis spectrophotometer; (c) Fluorescence-spectrometer .....	31
Figure 6	Location of F-EEM peaks (symbols) based on literature reports and operationally defined excitation and emission wavelength boundaries (dashed lines) for five F-EEM regions .....	32
Figure 7	Flux test of ceramic membrane: (a) 10 °C; (b) 25 °C; (c) 40 °C .....	39
Figure 8	Flux test of ceramic membrane .....	40
Figure 9	Flux decline of filtration test: (a) 1 bar (vs. volume); (b) 1 bar (vs. Time); (c) 2 bar (vs. volume); (d) 2 bar (vs. Time); (e) 3 bar (vs. volume); (f) 3 bar (vs. Time) ...	44
Figure 10	F-EEM analysis (HA10, HA20, HR, SN) .....	48
Figure 11	F-EEM analysis (HR, SN) .....	49





# 제 1 장 서 론

## 1.1 연구의 배경

수처리 공정은 화학약품을 사용하여 오염물질을 응집하여 침전시키는 1세대의 물리화학적 공정, 호기성 또는 혐기성 미생물을 이용하여 오염물질을 분해하는 2세대의 생물학적 공정을 거쳐 분리막을 이용하여 오염물질을 여과하는 3세대의 막분리 공정으로 발전해 왔다. 막 분리 공정은 다량의 슬러지가 발생하는 물리화학적 공정과 난분해성 물질의 제거가 불가능한 생물학적 공정의 단점을 극복할 수 있고, 조작과 설비가 간단하며 안정적이고 우수한 수질 개선 효과를 가지고 있어, 높은 초기 투자비용과 유지 관리 비용에도 불구하고 최근 주목을 받고 있다. 막 공정의 핵심인 분리막은 크게 유기막과 무기막으로 나눌 수 있으며, 무기막 중에서 세라믹 막은 높은 물리화학적 강도로 인해 다양한 분야의 적용성이 높아지고 있다.

한편, 수중에 존재하는 유기물은 분리막의 단점인 막오염을 일으키는 지배적인 물질로 알려져 있기 때문에, 막 공정의 수처리 적용시에 수중에 존재하는 유기물의 여과특성을 파악하는 것이 중요하다.

### 1.1.1 막 공정

막 공정은 대상 원수의 오염 정도와 요구되는 처리수의 수질에 따라 공극의 크기를 선정할 수 있어서 다양한 적용이 가능하며, 공극과 막의 형태에 따라서 입자성 물질뿐만 아니라 수중의 용존 물질까지도 제거가 가능하다. 막 공정의 주요한 수처리 기작은 오염물질의 크기에 따른 체거름으로, 막의 공극 크기보다 큰 오염물질을 확실하게 배제할 수 있기 때문에 안정적인 수질을 확보할 수 있다.

막은 공극의 크기에 따라 정밀여과 (Microfiltration, MF), 한외여과

(Ultrafiltration, UF), 나노여과 (Nanofiltration, NF), 역삼투 (Reverse osmosis, RO)로 구분할 수 있으며, 분류에 따라 적용되는 압력이 상이하며, 제거할 수 있는 물질의 종류가 상이해지게 된다 (Kim and Dempsey, 2013). 일반적으로 수처리에서는 MF 막과 UF 막이 적용이 되며, 해수담수화에는 RO 막이 사용된다 (Table 1).

막 공정은 운전 방식에 따라 전량여과방식 (Dead-end filtration)과 십자류여과방식 (Cross-flow filtration)으로 대별된다. 전량여과방식은 유입수의 흐름과 여과수의 흐름이 같은 방향으로 이루어지며, 십자류여과방식은 유입수의 흐름과 여과수의 흐름이 직각방향이 된다 (Figure 1). 이로 인해서 십자류여과방식은 막 면에 전단류를 형성하여 막 표면에 형성되는 막 오염을 저감하는 효과를 나타낸다.

### 1.1.2 분리막 - 세라믹 막

막은 소재에 따라 유기 고분자 막과 무기 막으로 대별할 수 있다. cellulose acetate (CA), polysulfon (PS), polyacrylonitrile (PAN), polyethylene (PE), Polypropylene (PP) 등과 같은 유기 고분자로 제조되는 기존의 유기막은 제조가 용이하고 가격이 낮다는 장점이 있었지만, 강도와 내화학성이 약하여 다양한 분야에 대한 적용에 제한되었다.

한편, 무기질로 이루어지는 무기막 중의 세라믹 막은 주로 Alumina, Silica, Zirconia, Titania로 이루어져 있으며, 내화학적, 내압성, 내열성 등의 장점을 가지고 있다. 세라믹 막은 유기막에 비하여 물리적, 화학적 강도가 우수하여 극한 조건에서의 운전이 가능하여 다양한 분야에 적용할 수 있다 (Lee and Cho, 2004). 세라믹 막은 이러한 장점에도 불구하고 높은 가격으로 인하여 유기 고분자 막에 비하여 아직까지는 그 적용이 더딘 상황이다. 하지만 유기 고분자 막에 비하여 많은 장점을 가지고 있어 개발이 활성화되고 있으며, 이로 인하여 가격경쟁력이 크게 향상되고 있다.

Table 1 Characteristics of different pressure-driven membranes

Membrane process	Applied pressure (bar)	Pore size	Rejection / Application
MF	0.1 ~ 2	0.1 ~ 3 $\mu\text{m}$	Particle, Turbidity, Bacteria, Algae, Protozoa
UF	0.1 ~ 5	0.001 ~ 0.1 $\mu\text{m}$ , >1,000Dalton	Small colloids, Macromolecule, Viruses
NF	3 ~ 20	200 ~ 400 Dalton	Dissolved organic matter, Multivalent ions
RO	5 ~ 120	50 ~ 400 Dalton	Monovalent ions, Desalination

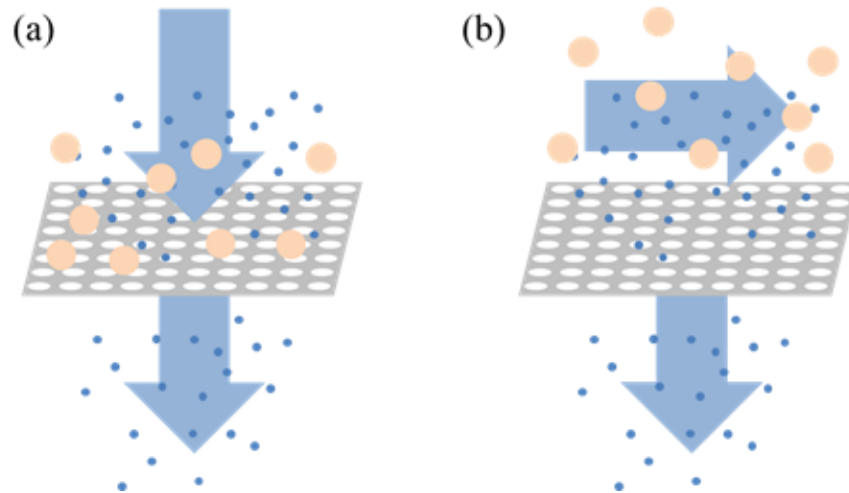


Figure 1 Filtration type: (a) Dead-end filtration; (b) Cross-flow filtration

### 1.1.3 막 오염

한편 MF막과 UF막은 체거름을 주요한 제거 기작으로 하며, 이에 따라 막의 표면 또는 막의 공극 내분에 부착되는 오염물질에 의한 막 오염(fouling)이 막 공정의 가장 큰 제한요소이다.

막 오염은 공극 크기와 오염물질의 크기에 따라서 다음과 같이 (Figure 2) 크게 3가지의 원리로 분류할 수 있다 (Hashino et al., 2011).

- ① 공극이 오염물질보다 큰 경우 ( $d_{\text{pore}} \gg d_{\text{particle}}$ ) : 흡착
- ② 공극이 오염물질과 비슷한 경우 ( $d_{\text{pore}} = d_{\text{particle}}$ ) : 공극 막힘
- ③ 공극이 오염물질보다 작은 경우 ( $d_{\text{pore}} \ll d_{\text{particle}}$ ) : Cake 층 형성

막에서 일어나는 막 오염은 공극 막힘과 Cake 층의 형성과 같은 크기 배제에 의한 것뿐만 아니라 흡착에 의한 부분도 발생하게 되는데, 이는 막 표면과 오염물질 간의 물리화화적인 작용에 기인한 것이다. 한편, 일반적인 유입수는 다양한 크기의 오염물질들이 혼재되어 있기 때문에 막 오염은 한가지의 원리만으로 일어나기보다는 복합적으로 발생한다고 할 수 있다. 일반적으로 Cake 층은 이미 막 표면에 부착되어 있거나 공극 막힘을 형성하고 있는 오염물질 위에 다시 오염물질이 누적되어 형성되는 것을 의미하는데 결과적으로 막 오염은 Cake 층의 형성으로 귀결되게 된다.

한편 이러한 막 오염은 막 공정의 수처리 능력을 저하시키고 막의 수명 또한 단축되므로, 여과 과정에서 막 오염을 저감시키고 세척과정을 통하여 막을 회복시키는 것이 중요하다 (Reissmann and Uhl, 2006; Qin et al., 2010). 막 오염은 막 공정에 있어서 여과수의 여과속도인 flux를 결정하는 주요한 요소 중 하나인 막간압력차 (Transmembrane pressure, TMP)에 영향을 받는 것으로 알려져 있다 (Alpatova et al., 2014).

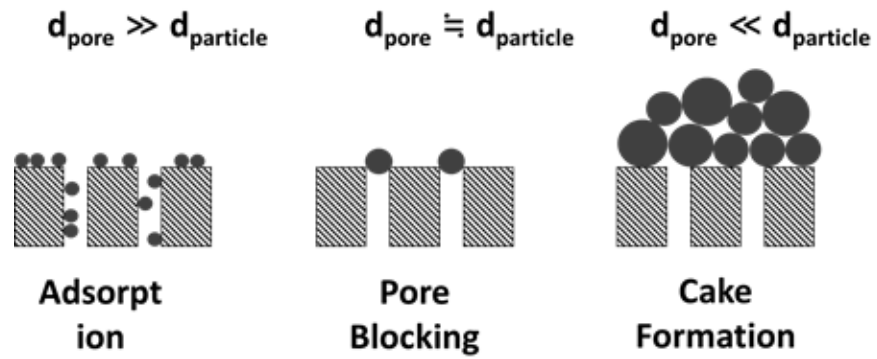


Figure 2 Principle fouling mechanism of membrane filtration

#### 1.1.4 수중 유기물

수처리에서 있어서 막 오염을 유발하는 물질은 지표수, 지하수, 하수 등에 다량으로 존재하는 자연 유기물 (Natural organic matter, NOM)의 영향이 지배적이다 (Huang et al., 2007; Lee et al., 2008).

NOM은 자연적으로 발생한 유기화합물질을 말한다. 수중에 존재하는 NOM은 동식물의 사체가 분해되어 유래된 유기화합물이 많으며, 방향족 및 지방족 물질, 아미노산, 탄수화물, 변형물질이 포함되어 정확한 구조의 파악이 힘들다. 이에 따라 작용기의 형태, 친수성 (hydrophilic), 소수성 (hydrophobic) 등과 같은 제한된 특성을 통해 해석한다 (박종율, 2004). NOM은 크게 소수성을 띄는 휴믹 (humic) 물질과 친수성을 띄는 비휴믹 (non-humic) 물질로 나누어진다. 휴믹 물질은 동식물의 사체 등이 자연 부패하여 형성된 물질이 해당하며, 비휴믹 물질은 아미노산, 단백질 등과 같이 생분해가 가능한 물질이다. 휴믹 물질은 다시 펄빅산 (fulvic acid), 휴믹산 (humic acid), 휴민 (humin) 으로 분류된다 (박상혁, 2008).

한편, NOM은 유기탄소 (Organic carbon)의 농도로 측정하는 것이 일반적이며, 총유기탄소 (Total organic carbon, TOC)는 0.45  $\mu\text{m}$  이상의 입자를 가지는 입자성유기탄소 (Particulate organic carbon, POC)과 0.45  $\mu\text{m}$  미만의 용존유기탄소 (Dissolved organic carbon, DOC)으로 분류한다. 막 오염의 주원인이 되는 유기물은 DOC이며 NOM 중에는 휴믹산, 단백질, 탄수화물, 탄닌 등이 해당한다. 이들은 종래의 모래여과 또는 침전 등의 처리로는 제거가 어려운 물질로 알려져 있다 (정재현, 2011).



## 1.2 연구의 목적

따라서 본 연구에서는 세라믹 막을 이용하여 수중에 존재하는 유기물을 여과하여 그 여과 특성을 파악하고, 막 오염의 형태를 분석하고자 한다. 이때, Humic Acid 용액으로 제조한 모사수와 다양한 현장수를 대상으로 하여 막간압력차가 막 오염에 미치는 영향을 파악하고, 각각의 유입수의 수질특성에 따른 세라믹 막의 수처리 특성을 알아보하고자 한다.

## 1.3 연구의 방법

수질 특성 분석은 유입수, 여과수, 농축수에 대하여 수행하였으며, pH, EC, DOC, UVA<sub>254</sub>, SUVA, Fluorescence excitation-emission matrix (F-EEM)를 이용하여 비교 분석하였다.

증류수를 이용한 온도, 막간압력차, 십자류유량 등의 다양한 조건에서의 투과실험을 통하여 세라믹 막 고유의 투과특성을 평가하였으며, 모사수와 현장수의 여과실험을 통하여 여과유량과 여과시간에 따른 flux의 감소를 살펴보았다. 여과실험은 동일한 조건에서의 수처리 특성을 평가하기 위하여 모든 조건에서 여과수의 유량이 2 L가 될 때까지 수행하였다. 여과실험이 종료한 뒤에는 flux 감소곡선과 Hermia 모델을 이용하여 막 오염의 기작을 해석하고, 단계적인 세척과정과 직렬저항모델 (Resistance-in-series)을 이용하여 막 오염 특성을 분석하였다.

## 제 2 장 선행 문헌 연구

### 2.1 운전조건과 유입수의 특성에 따른 막 오염의 영향

선행 연구자들에 의하여 세라믹 막의 운전조건과 유입수의 특성이 막 오염에 미치는 영향이 연구되어 왔다 (Table 2).

세라믹 막의 막 오염에 대한 운전조건의 영향은 막간압력차와 십자류 속도에 관한 것이다. Gomes et al. (2011), Xia et al. (2013), Gulrgls et al. (2015) 등은 막간압력차가 세라믹 막의 막 오염에 미치는 영향을 연구하였으며, 막간압력차가 커질수록 막 오염이 증대되는 것을 확인하였다. Agana et al. (2011)과 Majewska-Nowak (2011)은 십자류속도의 변화에 따른 막 오염에 대한 연구를 수행한 바 있으며, Abadi et al. (2011)은 막간압력차와 십자류속도를 모두 변화시켜 막 오염을 평가하는 연구를 수행하였다.

유입수의 특성에 따른 연구로는 유입수의 pH와 온도에 따른 영향과 유입수에 존재하는 염의 영향에 대한 내용이 진행되어 왔다. Lee et al. (2013)은 유입수의 온도에 따른 영향을 하수를 대상으로 연구한 바 있으며, Zhang et al. (2013)은 염의 존재에 따른 여과특성에 대한 실험을 수행하였다. Barredo-Damas et al. (2011)과 Shang et al. (2014)는 유입수의 pH에 따른 영향을 살펴보았다.

Table 2 Effects of operating condition and characteristics of feed water for ceramic membrane fouling

Author	Title	Operating parameters	Feed water	Summary
Abadi et al. (2011)	Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater	TMP, CFV	Oily wastewater	Effects of operating parameters such as transmembrane, cross flow velocity and temperature on permeate flux, TOC removal efficiency and fouling resistance were investigated. The recommended operating conditions are TMP of 1.25 bar, CFV of 2.25 m/s and temperature of 32.5 ° C.
Agana et al. (2011)	Optimization of the operational parameters for a 50 nm ZrO <sub>2</sub> ceramic membrane as applied to the ultrafiltration of post-electrode position rinse wastewater	CFV	Post-electrode deposition rinse wastewater	The influence on filtration performance of operating parameters such as crossflow velocity and transmembrane pressure was investigated. Results show a combination of high CFV and low TMP to be beneficial – typified by a CFV of 3.2 m s <sup>-1</sup> and TMP of 100 kPa.

Barredo–Damas et al. (2011)	Effec of pH and MWCO on textile effl uents ultrafiltration by tubular ceramic membranes	pH	Textile effluents	The effect of both pH and molecular weight cut-off (MWCO) on membrane performance was determined while working on concentration mode. Results showed a noticeable influence of both pH and MWCO on process performance.
Gomes et al. (2011)	Biodiesel production from degummed soybean oil and glycerol removal using ceramic membrane	TMP	Degummed soybean oil	Microfiltration runs were performed in batch mode using a 0.2 um ceramic membrane at 1.0, 2.0, and 3.0 bar transmembrane pressures. The results showed that the water concentration added to the mixture plays an important role in glycerol separation, as well as in the permeate flux, according to the proposed glycerol separation mechanism using ceramic membrane.
Majewska–Nowak and Kawiecka–Skowron (2011)	Ceramic membrane behaviour in anionic dye removal by ultrafiltration	CFV	Anionic dye	The study is aimed at investigating the suitability of ceramic membranes to the decolourization of organic dye solutions. Transport and separation properties of the membranes towards dye solutions were investigated at varied linear velocity in the modules (1.5; 2.9; 4.4; 5.9, and 6.9 m/s). Seven anionic organic dyes of molecular weight ranging from 327 to 1,084 Da were used in the tests.

Sentana et al. (2011)	Reduction of chlorination byproducts in surface water using ceramic nanofiltration membranes	TMP, Conductivity, pH	Surface water	Two ceramic nanofiltration membranes with a molecular weight cutoff of 450 Da (NF450) and 1000 Da (NF1000) were used to reduce the concentration of organic matter (OM) in natural water, and the effect on the formation of disinfection by-products (DBPs) was evaluated. The effects of pressure, conductivity and pH were studied. The formation of trihalomethanes, haloacetic acids, haloacetonitriles and haloketones was evaluated.
Ebrahimi et al. (2013)	Dynamic cross-flow filtration of oilfield produced water by rotating ceramic filter discs	membrane rotational speed,	Oilfield produced water	The purpose is to assess the effects of the process parameters – membrane rotational speed (1,200, 1,500 and 1,800 rpm), volume concentration factor (VCF) and feed characteristics – in terms of oil and total organic carbon (TOC) separation capability, permeability and permeate quality.
Lee et al. (2013)	Effects of water temperature on fouling and flux of ceramic membranes for wastewater reuse	Temperature	Wastewater	High water temperature caused initial flux rise the flux became similar to that of low temperature water after 2 h of operation. High temperature of water can increase irreversible fouling of ceramic membrane probably caused by inorganic scale formation in the membrane pores.

Xia et al. (2013)	Ultrafiltration of humic acid and surface water with tubular ceramic membrane	TMP	Humic acid, surface water	The flux evolution and retention performance of a tubular ceramic membrane with nominal pore size of 0.01 $\mu\text{m}$ was systematically investigated. Filtration experiments were carried out on a pilot-scale crossflow unit using humic acid (HA) solution and surface water as feed by varying transmembrane pressure (TMP). Measurements such as total organic carbon (TOC), ultraviolet absorbance at 254nm (UV254), fluorescence excitation emission matrices (EEMs), pH, and conductivity were made on both raw water and the permeate.
Zhang et al. (2013)	Application of ceramic membranes in the treatment of oilfield-produced water	Salts	Oilfield-produced water	Ceramic membranes with different membrane pore sizes were studied for their use in produced water treatment. The effects of the NaCl concentrations and the PAM concentrations on the filtration performance were investigated. Interactions between PAM, NaCl and membrane fouling were discussed.
Farsi et al. (2014)	Modeling water flux and salt rejection of mesoporous $\gamma$ -alumina and microporous organo silica membranes	Conductivity	Modeling water	The water and ion transport through a mesoporous $\gamma$ -alumina membrane and a microporous organo silica membrane was simulated using the extended Nernst-Planck equation combined with models for Donnan, steric and dielectric interfacial exclusion mechanisms.

Shang et al. (2014)	Tight ceramic UF membrane as RO pre-treatment: The role of electrostatic interactions on phosphate rejection	pH	Model solution	This paper focuses on electrostatic interactions during tight UF filtration. The increase of pH from 6 to 8.5 led to a substantial increase in phosphate rejection by both membranes due to increased electrostatic repulsion.
Guirgis et al. (2015)	Treatment of produced water streams in SAGD processes using tubular ceramic membranes	TMP	Produced water streams	Ceramic membranes in tubular configurations with pore sizes of 20 kDa, 50 nm and 100 nm were investigated for the removal of solids and dissolved organics from boiler feed water (BFW). The original BFW sample contained 125, 1300 and 20mg/L of oil and grease (O&G), naphthenic acids (NAs) and total suspended solids (TSS), respectively.

## 2.2 수중 유기물 처리에 대한 세라믹 막의 적용

세라믹 막의 여과과정에서 발생하는 막 오염을 일으키는 물질 중 유입수 내에 포함되어 있는 용존 유기물에 대한 연구가 선행 연구자들에 의하여 진행되어 왔다 (Table 3).

연구가 진행된 유입수의 종류는 하천수, 호소수, 하수, 미생물에 의해 유래된 유기물, 염료 등으로 분류할 수 있다. Li et al. (2011), Xia et al. (2013), Zhang et al. (2013) 등은 실제 하천수를 대상으로 실험을 진행하여 수중에 존재하는 자연유기물에 의한 세라믹 막의 막 오염에 대한 연구를 수행하였으며, Li et al. (2010)은 호소수에 대한 연구도 선행한 바 있었다. 하수에 대해서는 Barredo-Damas (2011), Zhu et al. (2012), Yin et al. (2013), Lee et al. (2014), Chen et al. (2015), Fujioka and Nghiem (2015) 등 많은 연구자들에 의하여 수행되었다. 이는 세라믹 막이 극한 조건에서 적용이 가능하다는 장점을 가지고 있기 때문에 하천수와 호소수보다 용존 유기물의 농도가 높은 하수에 대한 연구가 많이 진행되고 있는 추세이다. 한편, Zhang et al. (2013; 2014)은 *Microcystis aeruginosa*에 의해 유래되는 수중 유기물에 대한 연구를 진행한 바 있다.

한편, 대부분의 연구자들은 이러한 수중 유기물을 COD, TOC, DOC, UVA<sub>254</sub> 등을 통하여 분석하였으며, 추가적으로 SS와 Turbidity를 분석한 연구도 존재한다.



Table 3 Types of feed water for application of ceramic membrane

Author	Title	Feed water	Analysis parameter	Summary
Li et al. (2010)	Coagulation–microfiltration for lake water purification using ceramic membranes	lake water	TOC, UVA <sub>254</sub>	A microfiltration process coupled with online coagulation using honeycomb ceramic membranes was used to purify lake water. The turbidity of feed lake water was from 13 to 30 NTU and the suitable dose of the coagulant was 15–30 mg L <sup>-1</sup> by the jar test.
Barredo–Damas et al. (2011)	Effect of pH and MWCO on textile effluents ultrafiltration by tubular ceramic membranes	textile effluents	COD, TOC, SS, Turbidity	The effect of both pH and molecular weight cut-off (MWCO) on membrane performance was determined while working on concentration mode. Results showed a noticeable influence of both pH and MWCO on process performance.
Li et al. (2011)	Treatment of river water by a hybrid coagulation and ceramic membrane process	River water	DOC, UVA <sub>254</sub>	Effects of coagulant dosages and hydraulic retention times (HRTs) on the system performance were examined in a hybrid coagulation and ceramic membrane system. The system performance was evaluated by measuring dissolved organic carbon (DOC), ultraviolet absorbance at 254 nm (UV <sub>254</sub> ), particle counts, and membrane permeate flux

Majewska–Nowak and Kawiecka–Skowron (2011)	Ceramic membrane behaviour in anionic dye removal by ultrafiltration	anionic dye	UV absorbance	The study is aimed at investigating the suitability of ceramic membranes to the decolourization of organic dye solutions. Transport and separation properties of the membranes towards dye solutions were investigated at varied linear velocity in the modules (1.5; 2.9; 4.4; 5.9, and 6.9 m/s). Seven anionic organic dyes of molecular weight ranging from 327 to 1,084 Da were used in the tests.
Perez–Galvez et al. (2011)	Operation and cleaning of ceramic membranes for the filtration of fish press liquor	fish press liquor	COD	This paper assesses the performance of three ceramic membranes in the treatment of the press liquor resulting from a compaction operation of sardine byproducts. The cleaning efficiency of the membranes was assessed by the COD reduction in the permeate streams, related to that of the raw press liquor.
Zhu et al. (2012)	Characterization of membrane fouling in a microfiltration ceramic membrane system treating secondary effluent	secondary effluent	COD, TOC, UVA <sub>254</sub>	In this study, pilot-scale ceramic microfiltration equipment was used to treat real secondary effluents from a wastewater treatment plant. Reversible fouling and irreversible fouling, which are defined based on backwashing, were characterized, and the effects of coagulation and membrane pore sizes on fouling evolution, as well as the composition of foulants, were also studied.

Xia et al. (2013)	Ultrafiltration of humic acid and surface water with tubular ceramic membrane	humic acid, surface water	TOC, UVA <sub>254</sub>	Filtration experiments were carried out on a pilot-scale crossflow unit using humic acid (HA) solution and surface water as feed by varying transmembrane pressure (TMP). Measurements such as total organic carbon (TOC), ultraviolet absorbance at 254nm (UV <sub>254</sub> ), fluorescence excitation emission matrices (EEMs), pH, and conductivity were made on both raw water and the permeate.
Yin et al. (2013)	Ceramic membrane fouling and cleaning in ultrafiltration of desulfurization wastewater	desulfurization wastewater	COD, SS	Foundation of ceramic UF membrane in the treatment of desulfurization wastewater. Fouling causes were sulfur and tar oil deposition on the membrane surface. Fouling mechanism was completion of pore blocking, and then cake layer formation.
Zhang et al. (2013)	In situ ozonation to control ceramic membrane fouling in drinking water treatment	river water, polluted water	TOC, UVA <sub>254</sub> , Turbidity	In situ ozonation was combined with coagulation/ceramic filtration process. Membrane fouling was alleviated by in situ ozonation with low ozone dosage. Ozonation inside membrane pores changed the molecular structures of organics. Organics with molecular weights of 1100 ~ 1500 Da in HPI fouled membrane most.

Zhang et al. (2013)	Understanding the fouling of a ceramic microfiltration membrane caused by algal organic matter released from <i>Microcystis aeruginosa</i>	algal organic matter	DOC	Algal organic matter (AOM) released from <i>Microcystis aeruginosa</i> has high potential to cause fouling of water treatment membranes. The role of AOM components in the fouling of a commercial tubular ceramic microfiltration (MF) membrane (ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> , 0.1mm) was investigated.
Lee et al. (2014)	Effects of transmembrane pressure and ozonation on the reduction of ceramic membrane fouling during water reclamation	secondary effluents	TOC, UVA <sub>254</sub> , Turbidity	A tubular ZnO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> ceramic membrane with a molecular weight cutoff of 300kD was used for filtration tests at different TMPs of 1, 2, and 3 bar. Pre-ozonation at 3, 6, and 9mg/L O <sub>3</sub> followed by membrane filtration at 1 bar were also conducted to assess the effect of ozonation on the reduction of membrane fouling and the improvements of water qualities.
Zhang et al. (2014)	Feedwater coagulation to mitigate the fouling of a ceramic MF membrane caused by soluble algal organic matter	AOM in drinking water	DOC, UVA <sub>254</sub>	The effect of feed water coagulation using alum, aluminium, ACH, ferric sulphate and ferric chloride for reducing the fouling of a commercial ceramic MF membrane (ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ) caused by the AOM released from <i>Microcystis aeruginosa</i> was investigated. The hydrophobic compounds in the AOM solution were more susceptible to the coagulation treatment than the hydrophilic and transphilic compounds.

Chen et al. (2015)	Cleaning ceramic membranes used in treating desizing wastewater with a complex-surfactant SDBS-assisted method	treating desizing wastewater	COD, TOC	Analyze fouling mechanism of ceramic membrane used in treating desizing wastewater. Develop a cleaning strategy by studying interaction mechanism between cleaning agents and foulants. Both hydrolysis of NaOH and solubilization of SDBS micelles play a significant role in cleaning process.
Fujioka and Nghiem (2015)	Fouling control of a ceramic microfiltration membrane for direct sewer mining by backwashing with ozonated water	Municipal wastewater	TOC, Turbidity	Backwashing using ozonated water was investigated to control fouling during direct sewer mining using a ceramic microfiltration (MF) membrane. Results reported here suggest that backwashing using ozonated water has the ability to remove most foulants deposited on the membrane surface and can be used for sewer mining, where severe cake formation occurs.

## 제 3 장 재료 및 방법

### 3.1 유입수

본 연구에서는 증류수, 모사수인 Humic acid 용액 (10 or 20 mgHA/L), 현장수 등에 대하여 투과 및 여과실험을 진행하였다.

증류수는 세라믹 막의 투과 성능을 파악하기 위하여 사용되었으며, Millipore 社의 초순수기 (Direct-Q)를 이용하였다.

Humic acid 용액은 Sigma Aldrich 社에서 구매한 Humic acid를 1 L의 증류수에 24시간 용해시켜 1 gHA/L의 stock solution을 제조한 뒤, 이를 10 또는 20 mgHA/L (HA10 or HA20)로 희석하였다.

현장수는 서울특별시에 소재하는 한강의 하천수 (HR)와 서남물재생센터의 하수 2차 처리수 (SN)를 이용하였다.

증류수를 제외한 모든 Feed water는 4 °C 이하에서 보관하였으며, 0.45  $\mu$ m의 Cellulose membrane에 전량여과한 뒤 실험에 이용하였다. 모든 실험은 항온유지장치를 이용하여 일정한 온도를 맞추어 진행하였으며, 실험에 사용한 Feed water의 수질특성은 Table 4와 같다.

Table 4 Characteristics of feed water

	pH	EC (uS)	DOC (mg/L)	UVA <sub>254</sub>
DW	6.55	1.42	–	–
HA10	7.08	5.18	3.7	0.237
HA20	7.29	11.66	8.5	0.474
HR	6.69	642	7.9	0.110
SN	7.78	300	3.4	0.043

### 3.2 세라믹 막 및 세라믹 막 장치

본 연구에서는 TAMI industry 社 (France)의 INSIDE CeERAM™ 세라믹 막을 사용하여 실험을 진행하였다 (Figure 3). 이 세라믹 막은 관형으로서 공극 크기가 300 kD이며 7채널로 이루어져 있다. Support layer는 Alumina, Titania, Zirconia로 구성되어 있으며, active layer는 Titania로 이루어져 있다. 상세한 제원은 Table 5과 같다.

세라믹 막 장치는 유입수조 (Feed tank), 원심펌프, 세라믹 막을 포함하는 세라믹 막 모듈, 압력계, 밸브, 스테인리스 배관 등으로 구성되어 있다 (Figure 3). 컨트롤 패널을 통하여 제어가 되는 원심펌프와 밸브를 제어하여 세라믹 막으로 유입되는 유입수의 십자류유량과 막간압력차를 조절할 수 있다. 항온유지장치 (RW-2025G, JEIO tech, Korea)를 원수탱크에 연결하여 세라믹 막에 유입되는 원수의 온도를 일정하게 유지하였으며, 여과수의 유량은 전자저울 (Explorer, OHAUS, USA)을 이용하여 일정한 시간 간격으로 수집하였다 (Figure 4).



Table 5 Characteristics of ceramic membrane

Pore size (kD)	No. of channel	Surface area (cm <sup>2</sup> )	Diameter (mm)	Length (mm)	Operating pressure (bar)	Operating pH	Operating temperature (°C)
300	7	132.1	10	250	< 10	0 ~ 14	< 350

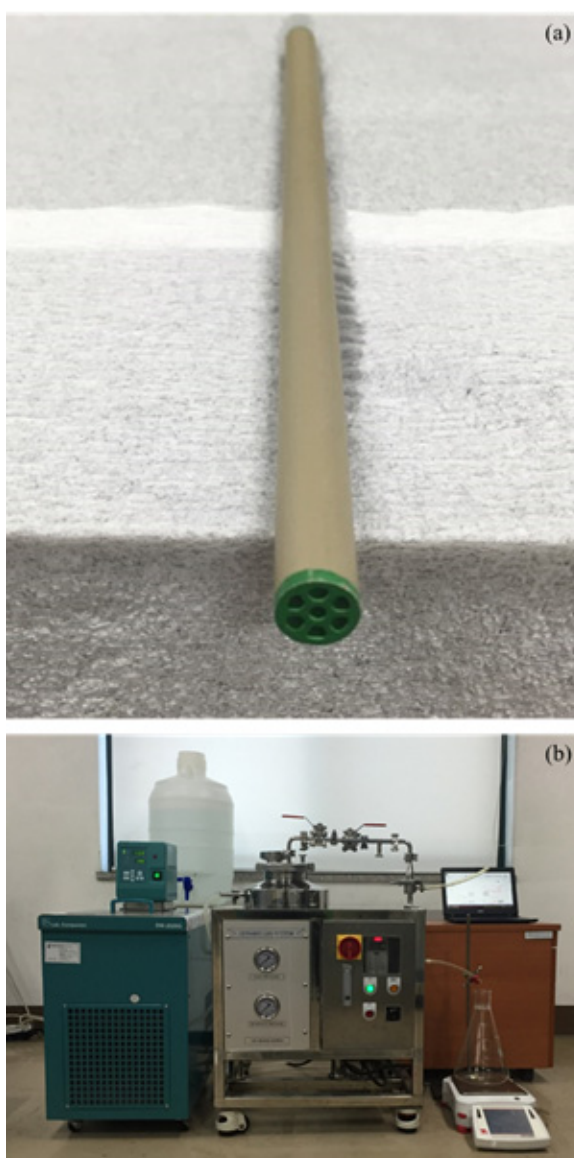


Figure 3 Digital images: (a) Ceramic membrane; (b) Ceramic membrane system

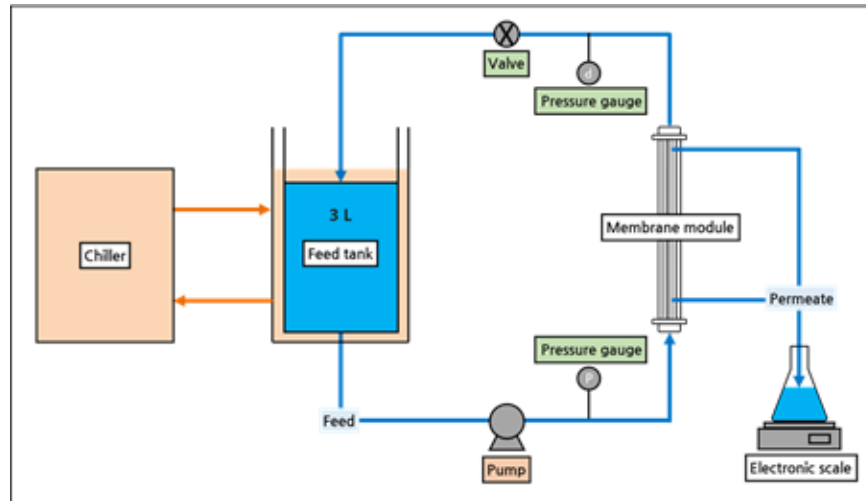


Figure 4 Schematic system flow chart of the ceramic membrane system

### 3.3 실험방법 및 실험조건

#### 3.3.1 실험방법

본 연구에 사용한 세라믹 막의 성능을 파악하기 위하여 증류수를 이용한 세라믹 막 특성실험을 선행하였다. 일정한 온도의 증류수를 펌프와 밸브를 조절하여 일정한 막간압력차와 십자류유량에서 여과수의 flux를 측정하였다.

세라믹 막 특성실험의 결과를 바탕으로 모사수인 Humic acid 용액과 세가지의 현장수를 대상으로 여과실험을 수행하였다. 여과실험은 여과수가 2 L가 될 때까지 일정한 온도, 막간압력차, 십자류유량에서 이루어졌다. 여과실험이 끝난 뒤에는 여과수와 농축수를 샘플링하여 수질분석을 실시하였다.

여과실험이 끝난 세라믹 막은 직렬저항모델을 통한 막오염 특성을 분석하기 위하여 단계적인 세척과정을 거쳤다. 우선 물리적 세척과정은 다음과 같은 단계를 거쳤다. 농도분극에 의한 막 오염을 제거하기 위하여 증류수 3 L를 0.5 bar의 막간압력차에서 10분간 운전하였다. 다음으로 세라믹 막 표면에 약하게 형성된 Cake 층에 의한 막 오염을 제거하기 위하여 증류수 3L를 300 L/h의 십자류유량으로 실시한 여과실험의 막간압력차 조건에서 10분간 운전하였다. 물리적 세척의 마지막 단계로 5 bar의 막간압력차 조건에서 여과방향과 반대방향으로 증류수를 10분 동안 운전하였다. 각 단계가 끝난 뒤에는 증류수를 이용하여 실시한 여과실험 조건에서 증류수의 flux를 측정하였다. 화학적 세척은 85 °C의 20 g/L의 NaOH 용액에 세라믹 막을 30분 동안 침지시킨 후 증류수를 이용하여 충분히 세척하였다. 다음으로 50 °C의 1 mL/L의  $H_3PO_4$  용액에 세라믹 막을 15분 동안 침지시킨 후 증류수를 이용하여 충분히 세척하

였다. 각 세척과정이 끝난 후에는 증류수를 이용하여 실시한 여과실험 조건에서의 회복된 flux를 각각 측정하였다.

### 3.3.2 실험조건

세라믹 막의 투과 특성을 확인하기 위한 투과실험은 증류수를 이용하여 온도, 막간압력차, 십자류유량을 달리하여 수행하였다. HA10, HA20, HR, SN에 대한 모사수 및 현장수에 대한 여과실험은 일정한 온도와 십자류유량에서 막간압력차를 달리하여 수행하였다. 상세한 운전조건은 Table 6와 같다.

Table 6 Operating conditions

Feed water	$Q_{\text{cross flow}}$ (L/h)	TMP (bar)	Temperature (°C)	Volume of Feed water (mL)	Volume of permeate (mL)
D.W.	0 / 50 / 100 / 150	1 / 2 / 3 / 4	10 / 25 / 40	–	–
HA10					
HA20					
HR	100	1 / 2 / 3	25	3,000	2,000
SN					

## 3.4 수질 분석

### 3.4.1 정성 분석

수중에 존재하는 유기물의 특성 및 구성성분을 정성적으로 분석하기 위하여 Fluorescence excitation-emission matrix (F-EEM, FluoroMate FS-2, scinco, Korea)를 이용하였다. F-EEM은 수중에 존재하는 유기물이 포함하고 있는 형광물질을 흡광도를 이용하여 3차원으로 측정하는 방법으로서, 유기물이 고유하게 흡수, 방출하는 파장역역을 측정하여 수중에 존재하는 유기물의 성상을 파악할 수 있다.

분석한 샘플의 F-EEM은 선행연구를 통하여 확립된 다양한 유기물의 방출파장 (Emission wavelength)과 여기파장 (Excitation wavelength)에 따른 peak를 정리한 reference F-EEM (Figure 6)과 상호 비교하여 샘플에 존재하는 유기물을 정성적으로 파악할 수 있다.

수중 유기물에 대한 F-EEM은 파장대별로 Aromatic protein I (Region I), Aromatic Protein II (Region II), Fulvic acid-like (Region III), Soluble microbial by-product-like (Region IV), Humic acid-like (Region V)으로 크게 5 부분으로 구분할 수 있다 (Chen et al., 2003).

본 연구에서의 F-EEM 분석은 유입수, 여과수, 농축수에 대하여 방출 파장 스펙트럼의 범위는 280 ~ 550 nm, 여기파장 스펙트럼의 범위는 200 ~ 400 nm에서 동일한 조건으로 수행하였다.

(a)



(b)



(c)



Figure 5 Digital images: (a) TOC analyzer; (b) UV/Vis spectrophotometer; (c) Fluorescence–spectrometer



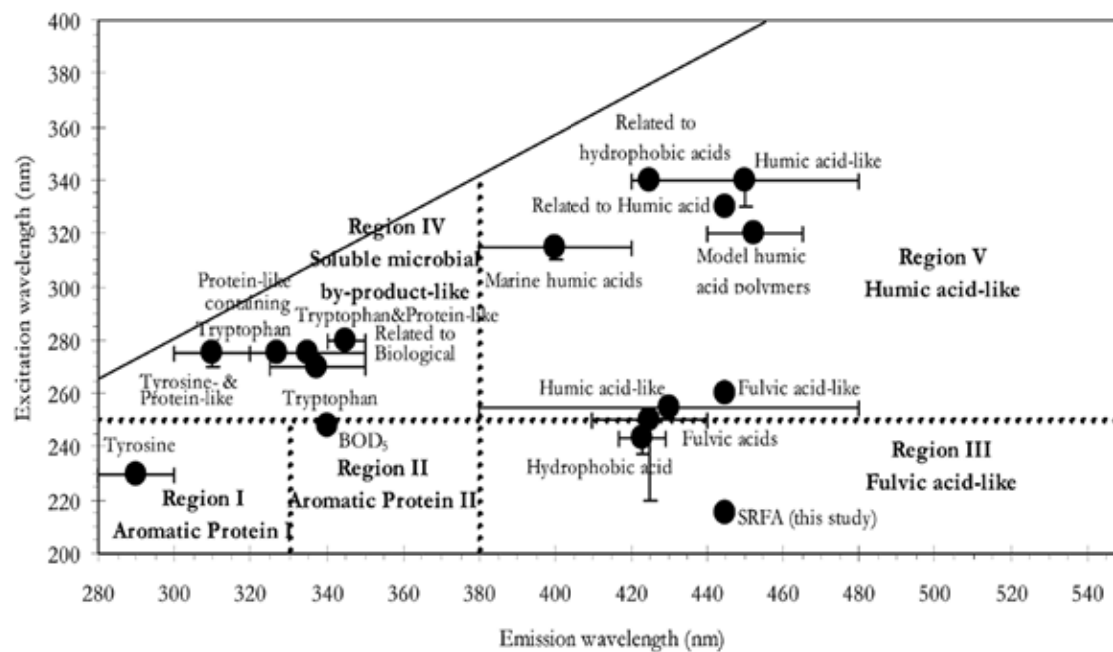


Figure 6 Location of F-EEM peaks (symbols) based on literature reports and operationally defined excitation and emission wavelength boundaries (dashed lines) for five F-EEM regions

### 3.4.2 정량 분석

실험 전후의 수질의 변화를 파악하기 위하여 유입수, 여과수, 농축수에 대하여 특성분석을 진행하였다. 기본적인 수질 정보를 파악하기 위하여 pH (pH meter, Thermo scientific 420A, USA)와 EC (TRANS instruments HC3010, USA)를 측정하였다. 또한, 용존 유기물을 측정하기 위하여 DOC (Total organic carbon analyzer, Sievers 5310C, USA)와 수중 유기물질의 지표인  $UVA_{254}$  (Thermo scientific GENESYS 10S UV/Vis spectrometer)를 측정하였다.

세라믹 막 여과과정에 따른 수중 유기물의 제거율은 DOC와  $UVA_{254}$ 를 이용하여 다음과 같은 식으로 각각 계산하였다.

$$\text{Removal of DOC (\%)} = \frac{C_{Feed} - C_{Permeate}}{C_{Feed}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Removal of } UVA_{254} (\%) = \frac{UVA_{254, Feed} - UVA_{254, Permeate}}{UVA_{254, Feed}} \times 100 \quad (2)$$

여기에서  $C_{Feed}$ ,  $C_{Permeate}$ ,  $UVA_{254, Feed}$ ,  $UVA_{254, Permeate}$ 는 각각 유입수와 여과수의 DOC와  $UVA_{254}$  값이다.

한편, DOC와  $UVA_{254}$  값과 식 (3)을 이용하여 친수성과 소수성의 경향을 파악하는 값인 SUVA (Specifec ultraviolet absorbance)를 산정하였다.

$$\text{SUVA} \left( \frac{L}{mg \times m} \right) = \frac{UVA_{254}}{DOC} \times 100 \quad (3)$$

## 3.5 모델 분석

### 3.5.1 Hermia 모델

Hermia 모델은 정압전량여과의 공극막힘에 의한 막 오염 기작을 해석하기 위한 식으로 개발되었으며 (Hermia, 1982), 식 (4)와 같다.

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k\left(\frac{dt}{dV}\right)^n \quad (4)$$

여기에서  $t$ 는 여과시간,  $V$ 는 여과량,  $k$ 는 상수이며,  $n$ 은 blocking 인자로써  $n$ 에 따라서 막 오염 기작을 분류할 수 있다.  $n = 2$ 인 경우에는 Complete pore blocking 모델로서, 입자가 다른 입자 위에 쌓임이 없이 막 공극을 막는 경우이다. 일반적으로 막의 공극보다 여과되는 입자의 크기가 큰 경우이다.  $n = 1$ 인 경우는 Intermediate pore blocking 모델로서, Complete pore blocking 모델과 유사하지만 입자가 막 공극 뿐만 아니라 다른 입자 위에 쌓이는 경우이다.  $n = 1.5$ 는 Internal pore blocking 모델로서, 공극보다 작은 입자가 공극 내에 부착되면서 공극이 좁아지면서 flux가 감소하는 경우이다.  $n = 0$ 은 Cake formation 모델로서 최종적으로 이루어지는 막 오염 형태로 막 표면에 입자들이 쌓이는 경우이다.

Hermia 모델은 정압전량여과를 위해서 개발되었지만, 습자류 여과방식에도 적용하여 막 오염 기작을 해석하는 연구가 진행되어 왔다 (Zhou et al., 2015; Vela et al., 2009). 식 (4)는 비선형 식으로 나타나게 되므로 해석에 어려움이 존재하기 때문에 선형 변환을 통하여 접근하며,  $n$ 에 따른 선형 식은 다음과 같다.

$$\text{Complete pore blocking (n = 2) : } \ln(J) = at + b \quad (5)$$

$$\text{Intermediate pore blocking (n = 1) : } J^{-1} = at + b \quad (6)$$

$$\text{Internal pore blocking (n = 1.5) : } J^{-0.5} = at + b \quad (7)$$

$$\text{Cake formation (n = 0) : } J^{-2} = at + b \quad (8)$$

$$\text{SAE} = \sum_{i=1}^n |J_{calc} - J_{meas}|_i \quad (9)$$

식 (5)에서 (8)을 각각 실험 데이터에 적용하였으며, SAE (Sum of absolute error)가 최소가 되는 기울기와 절편을 구하였다. 여기에서  $J_{calc}$ 는 식 (5) ~ (8)을 이용하여 구한 flux이며,  $J_{meas}$ 는 실험을 통하여 얻은 flux이다.

### 3.5.2 직렬저항모델

직렬저항모델 (Resistance-in-series model)은 Darcy' s law를 기초로 하여 형성된 것으로, flux에 대한 막 자체에 의한 영향과 막 오염에 의한 영향 등을 직렬로 연결된 저항으로 표현할 수 있다 (Fillaudeau and Lalande, 1998; Bessiere et al., 2005).

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu R_T} \quad (10)$$

J는 여과수의 flux, A는 막 면적, V는 여과수의 부피, t는 시간,  $\Delta P$ 는 막간압력차,  $\mu$ 는 유입수의 점성계수,  $R_T$ 는 총 막 저항을 의미한다.

총 막 저항  $R_T$ 는 막 자체에 의한 저항  $R_M$ 과 막 오염에 의한 저항  $R_F$ 로 구분할 수 있다. 막 자체에 의한 저항  $R_M$ 은 막 오염을 일으킬 수 있는 물질이 존재하지 않는 증류수를 이용하여 측정할 수 있다. 막 오염에 의한 저항  $R_F$ 는 구분방법에 따라 다시 물리적 세척으로 회복이 가능한 가역적 막 오염 저항  $R_{RF}$ 와 화학적 세척으로 회복이 가능한 비가역적 막 오염 저항  $R_{IRF}$ 로 구분할 수 있다. 따라서 식 (10)은 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu (R_M + R_F)} \quad (11)$$

$$J = \frac{\Delta P}{\mu (R_M + R_{RF} + R_{IRF})} \quad (12)$$

이러한 세분화된 막 오염 저항은 단계적인 세척과정을 통하여 구한 회복된 flux를 이용하여 계산할 수 있으며, 각각의 막 오염 저항은 대상이

되는 원수의 특징과 운전조건에 따라 추가되거나 제외될 수 있다. 우선, 막 자체에 의한 막 저항  $R_M$ 은 증류수를 이용하여 구한 초기 flux인  $J_0$ 를 이용하여 구할 수 있으며, 총 막 오염 저항은 모든 여과가 종료된 후의 최종 flux ( $J_t$ )를 이용하여 구할 수 있다. 이를 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$R_M = \frac{\Delta P}{\mu J_0} \quad (13)$$

$$R_T = \frac{\Delta P}{\mu J_t} \quad (14)$$

모든 여과가 종료된 후에 형성된 막 오염을 분류하기 위해서는 각각의 막 오염을 제거할 수 있는 세척과정이 필요하다. 본 연구에서는 식 (10)을 기준으로 하여 세척과정을 통하여 얻은 회복된 flux를 이용하여 각각의 막 오염 저항을 아래와 같은 식으로 계산하였다.

$$R_{RF} = R_T - \frac{\Delta P}{\mu J_{PC}} \quad (15)$$

$$R_{IRF} = R_T - R_{RF} - \frac{\Delta P}{\mu J_{CC}} \quad (16)$$

여기에서  $J_{PC}$ 는 물리적 세척을 통하여 막 표면에 형성된 cake 층에 의한 저항이 제거된 후의 회복된 flux,  $J_{CC}$ 는 화학적 세척을 통하여 비가역적인 막 오염이 제거된 후의 회복된 flux를 나타낸다.

## 제 4장 결과 및 고찰

### 4.1 세라믹 막의 투과 특성

#### 4.1.1 Flux에 영향을 미치는 요인

실험에 사용한 세라믹 막의 투과 성능을 평가하기 위하여 증류수를 이용하여 막간압력차, 십자류유량, 온도를 각각 달리하여 실험을 수행하였다.

우선 운전조건에 대한 영향을 알아보기 위하여 증류수의 온도를 25 ℃로 고정하여, 막간압력차를 1, 2, 3, 4 bar, 십자류유량을 0, 50, 100, 150 L/h 의 조건에서 실험을 수행하였다. 실험결과, 동일한 막간압력차에서는 십자류유량이 증가함에 따라 flux가 감소하는 경향을 보였지만 십자류유량이 0 L/h일 때의 3.00 ~ 4.17 % 범위에 불과하였다. 반면, 동일한 십자류유량 조건에서 막간압력차가 증가할수록 실험조건 범위에서 선형적으로 flux가 증가하는 것을 확인할 수 있었다 (Figure 7).

온도에 따른 영향을 알아보기 위하여 증류수의 온도를 10, 25, 40 ℃의 조건에서 실험을 수행하였다. 25 ℃의 flux를 기준으로 10 ℃에서의 flux는 29.86 ~ 30.39 % 감소하였고, 40 ℃에서의 flux는 23.16 ~ 24.66 % 증가하였다 (Figure 8).

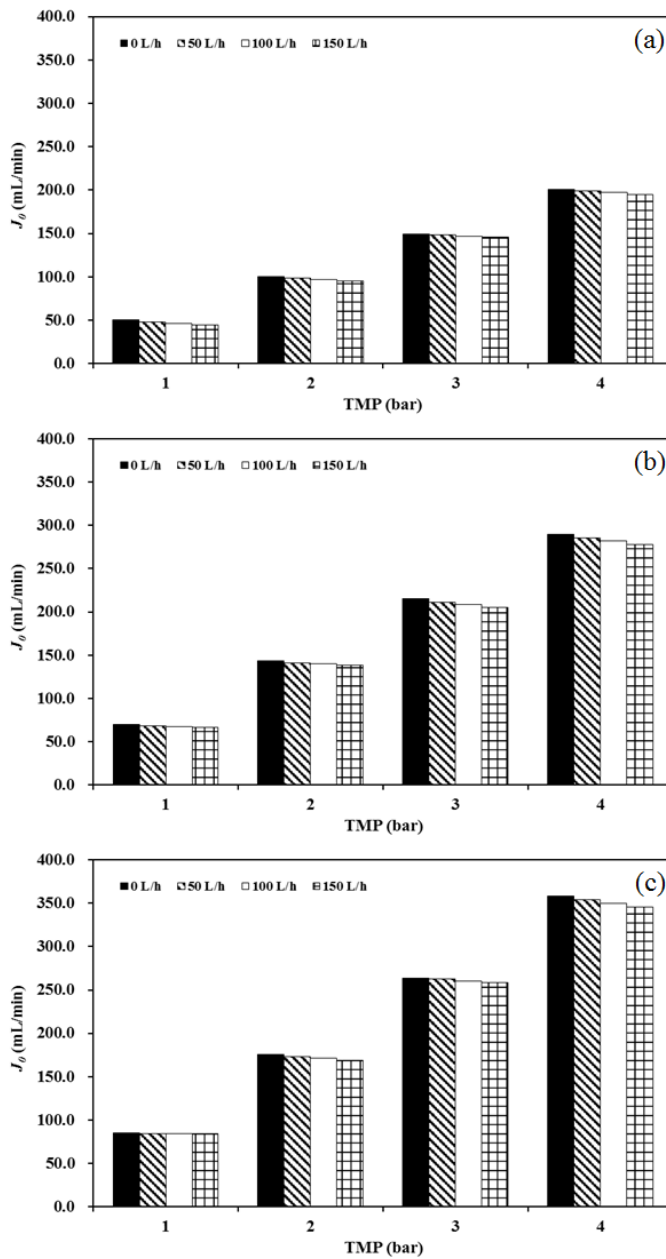


Figure 7 Flux test of ceramic membrane: (a) 10 °C; (b) 25 °C; (c) 40 °C



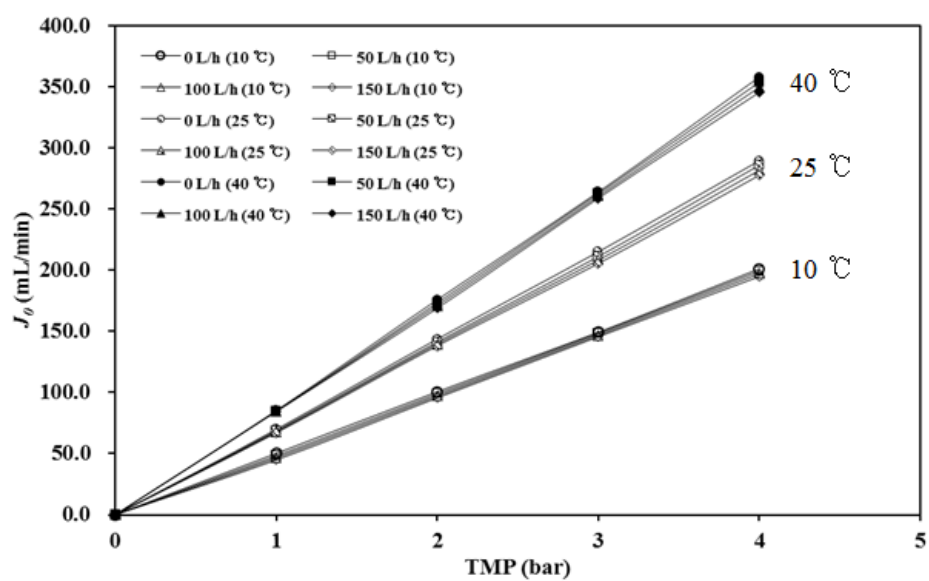


Figure 8 Flux test of ceramic membrane

#### 4.1.2 Permeability 및 막 자체의 저항

실험결과를 토대로 단위면적당 단위시간당 단위막간압력차에 대한 여과부피인 Permeability [ $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ , LMH]를 계산하여 실험에 사용한 세라믹 막의 성능을 평가하고자 하였다. 동일한 십자류유량에서 막간압력차에 따른 증류수의 flux 변화는 선형적으로 증가하기 때문에 (Figure 8), 그 기울기를 이용하여 온도와 십자류유량에 따른 Permeability를 계산하였다. 온도별 Permeability는 10, 25, 40 °C에서 각각  $233.76 \pm 2.92$ ,  $320.06 \pm 5.07$ ,  $396.68 \pm 4.50$  LMH이었다.

실험을 통하여 얻은 값과 식 (10)을 이용하여 막 자체의 저항을 산정하였다. 증류수의 온도가 10, 25, 40 °C일 때의 증류수의 점성은 각각 0.013080, 0.008904, 0.006531  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 이며, 이를 통하여 얻은 막 자체의 저항 RM은 각각  $1.23.E+11 \pm 1.61.E+11$ ,  $1.26.E+11 \pm 2.00.E+11$ ,  $1.39.E+11 \pm 1.58.E+11 \text{ m}^{-1}$ 이었다. 막 자체의 저항은 온도가 증가함에 따라 최대 16.70 % 증가하였는데, 이는 증류수의 점성이 높아지면서 막 표면과의 마찰이 증가하였기 때문이라고 판단된다.

Table 7 Permeability of ceramic membrane

Temperature (°C)	$Q_{\text{crossflow}}$ (L/h)	Slope	$R^2$	Permeability (L/m <sup>2</sup> h)	$R_m$ (m <sup>-1</sup> )
10	0	50.12	0.999	227.63	1.21.E+11
	50	49.57	0.999	225.14	1.22.E+11
	100	48.98	0.999	222.47	1.24.E+11
	150	48.39	0.999	219.81	1.25.E+11
25	0	72.00	0.999	327.02	1.24.E+11
	50	70.92	0.999	322.14	1.26.E+11
	100	69.95	0.999	317.70	1.27.E+11
	150	69.00	0.999	313.39	1.29.E+11
40	0	88.67	0.999	402.76	1.37.E+11
	50	87.77	0.999	398.65	1.38.E+11
	100	86.89	0.999	394.66	1.40.E+11
	150	86.01	0.999	390.66	1.41.E+11

## 4.2 세라믹 막의 수처리 특성

### 4.2.1 여과 특성

D.W., HA10, HA20, HR, SN에 대하여 1, 2, 3 bar의 막간압력차 (TMP)에서 여과수가 2 L가 될 때까지 여과실험을 진행하였으며, 그 결과는 Figure 9과 같다. 각각의 유입수에 대한 Flux (J)는 초기 flux ( $J_0$ )로 나누어 표준화하여 모든 데이터를 비교하였다.

용존 유기물이 존재하지 않는 D.W.는 flux의 감소가 보이지 않았으며, 막간압력차가 1 ~ 3 bar로 증가함에 따라 여과수가 2 L가 될 때까지 걸리는 시간 (이하 여과시간)이 29.33 분에서 9.67 분으로 단축되었다. 이는 유입수가 D.W.인 경우에는 식 (1)에 따라  $J_0$ 는 막간압력차에 비례하기 때문이다.

용존 유기물이 존재하는 HA10, HA20, HR, SN에 대한 flux 감소는  $SN > HR > HA20 > HA10$  순으로 크게 나타났다. 이는 모든 막간압력차 조건에서 동일한 결과를 보였다. 또한 여과시간 역시 같은 경향을 나타내었다. 한편, Humic acid 용액인 HA10과 HA20은 flux의 감소가 9.66 ~ 30.30 %의 범위로 나타났지만, 현장수인 HR, SN은 20.42 ~ 66.61 %의 범위를 나타내어 Humic acid 용액과 현장수의 여과특성에 차이가 있음을 확인할 수 있었다.

또한, HA10과 HA20은 여과 과정에서 flux가 선형에 가깝게 감소하는 경향을 보이는 반면에, HR, SN은 여과 초기에 가파르게 감소하다가 선형적으로 감소하는 경향을 보인다. 가파르게 감소하는 경향은 막간압력차가 높아질수록 여과 초기에 일어나는 것을 확인할 수 있다.

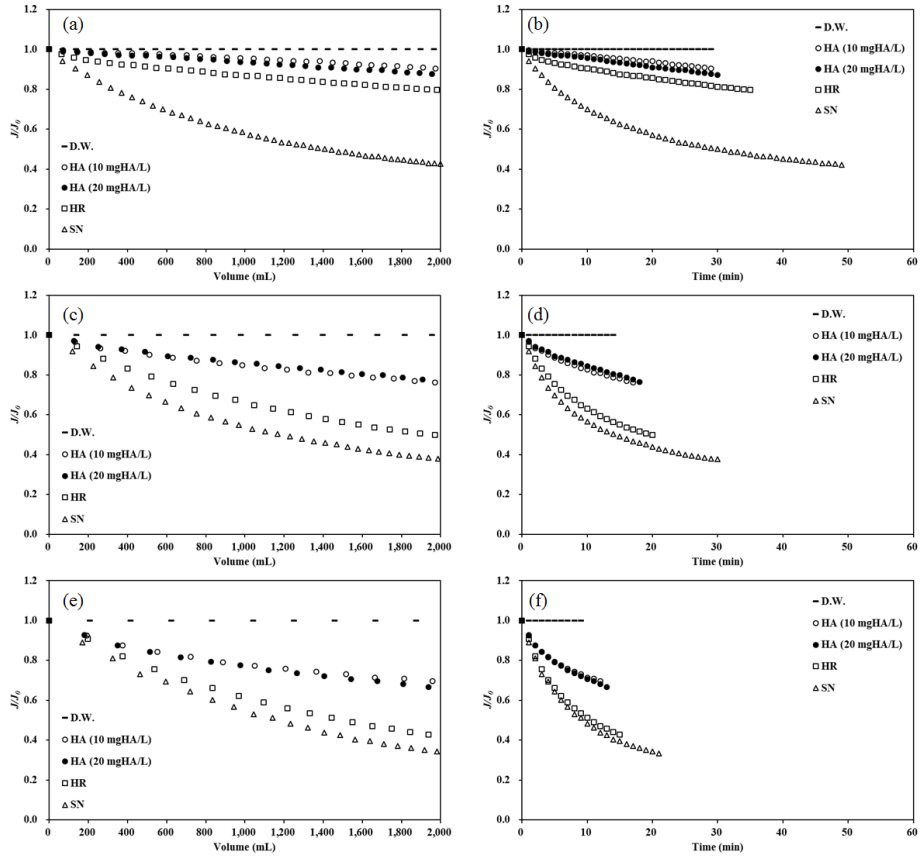


Figure 9 Flux decline of filtration test: (a) 1 bar (vs. volume); (b) 1 bar (vs. Time); (c) 2 bar (vs. volume); (d) 2 bar (vs. Time); (e) 3 bar (vs. volume); (f) 3 bar (vs. Time)

Table 8 Flux declines and filtration times

	<b>TMP (bar)</b>	<b>D.W.</b>	<b>HA10</b>	<b>HA20</b>	<b>HR</b>	<b>SN</b>
<b>Flux decline (%)</b>	<b>1</b>	0.00	9.66	12.92	20.42	57.75
	<b>2</b>	0.00	23.88	23.45	50.24	62.46
	<b>3</b>	0.00	30.30	33.34	57.28	66.61
<b>Filtration time (min)</b>	<b>1</b>	29.33	29.50	29.83	35.50	49.00
	<b>2</b>	14.50	17.33	18.00	20.50	30.00
	<b>3</b>	9.67	12.33	13.50	15.83	21.00

## 4.2.2 수질 특성

정성 분석인 F-EEM 분석과 정량 분석인 DOC,  $\text{UVA}_{254}$ 를 이용하여 유입수, 여과수, 농축수의 수질 변화를 확인하였다. F-EEM 분석은 5가지로 구분되는 영역의 Intensity의 상대적 비교를 통하여 여과특성을 파악하였으며, DOC와  $\text{UVA}_{254}$  값은 식 (1)과 식 (2)를 이용하여 제거율을 계산하였으며, SUVA 값을 산정하는데 이용하였다.

### 4.2.2.1 정성 분석

유입수, 여과수, 농축수에 대한 F-EEM 분석 결과는 Figure 10과 같다. 제일 상단부터 아래로 각각 HA10, HA20, HR, SN의 순서이다. HA10과 HA20의 경우에는 유입수, 여과수, 농축수의 뚜렷한 변화를 확인할 수 있었지만 HR, SN은 큰 변화가 없었다.

HA10과 HA20의 경우에는 유입수가 Region V에 속하여 Humic acid-like 물질을 포함하고 있으며, 농도의 차이로 인하여 HA20이 HA10보다 Intensity가 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 여과수는 유입수에 비하여 Region V의 상단부분의 Intensity가 낮아진 것을 확인할 수 있다. 해당 부분은 소수성을 띄는 고분자 물질들이 존재하는 범위로서, 여과과정을 통하여 친수성 물질보다는 소수성 고분자 물질이 여과되었음을 확인할 수 있다. 반면, 농축수의 경우에는 유입수보다 Region V의 상단부분의 Intensity가 높아진 것을 확인할 수 있으며, 이는 유입수보다 농축이 된 것으로 판단할 수 있다.

한편, 자연수인 HR과 SN의 유입수의 경우에는 Region IV와 Region V에서 존재가 확인되었으며, 이는 HR과 SN은 Humic acid-like 물질 뿐만 아니라 Soluble microbial by-product-like 물질을 포함하고 있다고 판단할 수 있다. Soluble microbial by-product-like 물질은

Humic acid-like 물질이 소수성 고분자 물질을 나타내는 것과 달리 친수성 저분자 물질을 나타낸다. 여과수와 농축수의 경우에는 전범위의 Intensity에서는 큰 변화를 관찰할 수 없었기 때문에 Intensity의 범위를 한정하여 살펴보았다 (Figure 11). 범위를 한정된 F-EEM에서는 비교적 작은 차이이지만 HR과 SN에서 유입수보다 여과수와 농축수의 Intensity가 낮은 것을 확인할 수 있다. 특히, 여과수에서는 Region V의 상단 부분의 Intensity가 낮아졌으며, 이는 HA10과 HA20의 결과와 동일하다. 반면에, HR과 SN의 농축수는 Region V의 상단 부분의 Intensity가 여과수와 마찬가지로 낮아졌는데, 이는 HA10과 HA20과 상반된 결과이다. 농축수의 Intensity가 유입수보다 낮아졌다는 것은 수중에 존재하는 유기물이 농축이 되기보다는 막 표면에 부착되었음을 나타내고, 이는 막 오염을 유발하였음을 시사한다. 이 결과는 4.2.3에서 모사수(HA10, HA20)와 현장수(HR, SN)의 막 오염 정도를 통하여 다시 확인할 수 있다. 한편, 모사수와 현장수의 농축수 결과의 차이는 수중에 존재하는 유기물의 특성의 차이에 기인하다. 앞서 살펴본 바와 같이 모사수는 Region V의 소수성의 경향을 보이는 물질로 이루어져 있으며, 현장수는 친수성 경향을 보이는 Region IV와 소수성 경향을 보이는 Region V의 물질이 혼재하기 때문이다. 이 결과는 4.2.2.2의 SUVA 분석을 통하여 재확인 할 수 있다.



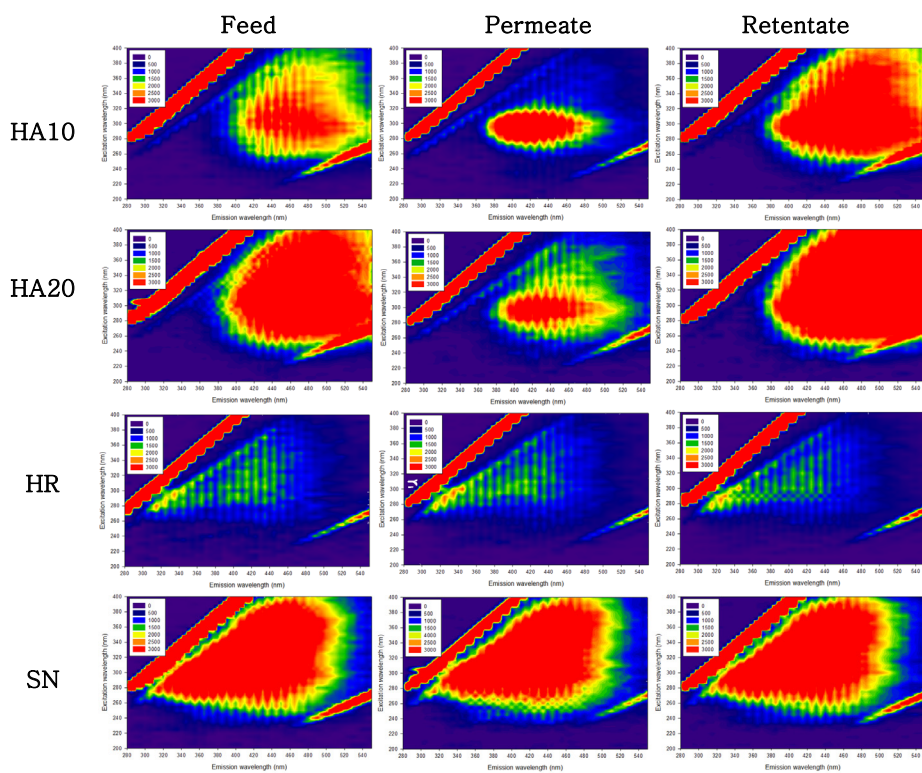


Figure 10 F-EEM analysis (HA10, HA20, HR, SN)

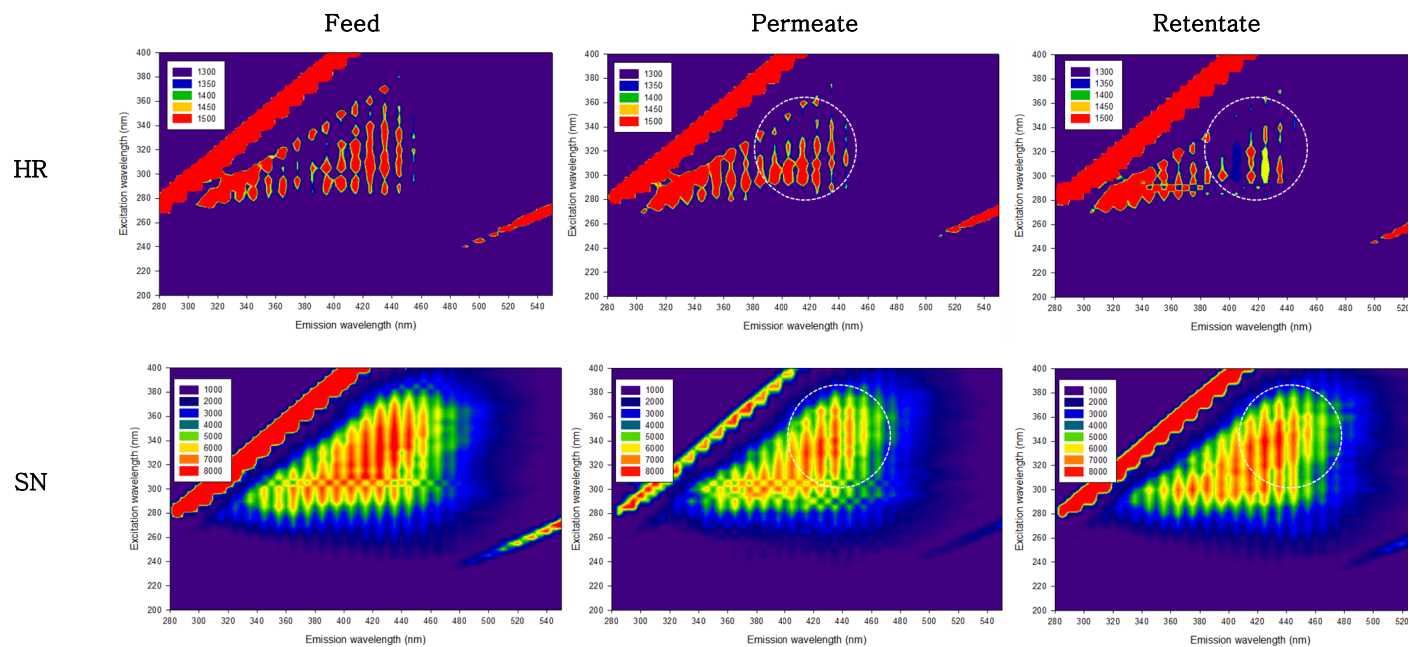


Figure 11 F-EEM analysis (HR, SN)

#### 4.2.2.2 정량 분석

유입수, 여과수, 농축수에 대한 pH, EC, DOC, UVA<sub>254</sub>, SUVA 값은 Table 9과 같다. 정량 분석을 통해서 앞선 정성 분석인 F-EEM 분석과 같은 결과를 확인할 수 있었다.

HA10, HA20, HR, SN의 유입수 DOC는 각각 3.7, 8.5, 3.4, 7.9 mg/L이며, HA10과 HR, HA20과 SN이 유사한 DOC 값을 나타내고 있기 때문에 모사수와 현장수의 상호비교가 가능하다. 여과수는 모사수와 현장수 모두에서 DOC 값이 감소하였으나, 농축수의 경우에는 모사수는 증가하였고, 현장수는 감소하였다 (Figure 12).

식 (1)을 이용하여 DOC의 제거율을 산정한 결과는 Figure 13와 같다. HA10, HA20, HR, SN의 여과수는 각각 76.6 ~ 85.6, 19.6 ~ 87.5, 62.7 ~ 64.7, 50.2 ~ 55.3 %의 DOC 제거율을 보였다. 모사수와 현장수 모두에서 막간압력차가 증가함에 따라 제거율이 감소되는 경향을 보였으며, 현장수보다 모사수의 DOC 제거율이 상대적으로 높은 것을 확인 할 수 있었다. 유사한 DOC 범위를 나타내는 HA10과 HR은 최대 20.9 %, HA20과 SN은 최대 32.4 %의 차이를 보였다.

농축수의 경우에는 모사수인 HA10과 HA20은 유입수에 비하여 DOC 농도가 증가하였으며, 현장수인 HR과 SN은 감소하였다. 모사수와 현장수의 경향성의 차이는 ① 수중에 존재하는 유기물의 수질 특성과 ② 세라믹 막의 특성에 기인한다. 우선 소수성과 친수성의 경향성을 파악할 수 있는 SUVA 값을 비교하면, HA10과 HA20의 유입수는 각각 6.35, 5.55이며, HR과 SN의 유입수는 각각 1.21, 1.37이다. SUVA 값은 2보다 작은 경우에는 대부분 낮은 소수성과 낮은 분자량을 나타내며, 2 ~ 4의 범위에서는 소수성 물질과 친수성 자연유기물이 혼합된 형태, 4보다 큰 경우에는 대부분 Humic 물질로 구성되어 높은 소수성과 높은 분

자량을 나타낸다 (Gheraout, 2004). HA10과 HA20은 SUVA 값이 6 이상의 높은 값을 나타내고 있어 소수성이며 고분자 물질로 이루어져 있는 경향을 알 수 있으며, HR과 SN은 2 이하의 값을 나타내므로 친수성이며 저분자 물질로 이루어져 있음을 확인할 수 있다. 이는 앞선 F-EEM 결과와도 일치한다. 한편, 실험에 사용한 세라믹 막은 접촉각이  $42^{\circ}$  로 친수성을 나타낸다 (Ha, 2013). 따라서 소수성 경향을 띄는 모사수인 HA10과 HA20은 막 표면에 부착되기 보다는 농축이 되는 결과를 나타내어 여과수의 높은 유기물 제거율과 농축수의 높은 농축율을 나타낸다. 반면에, 친수성 경향을 띄는 현장수인 HR과 SN은 막 표면과의 친화력으로 인하여 수중 유기물이 막 표면에 부착되거나 막을 통과하게 되어 상대적으로 낮은 유기물 제거율을 나타내는 것으로 판단할 수 있다.

Table 9 Water quality analysis

			pH	EC ( $\mu$ S)	DOC (mg/L)	UVA <sub>254</sub> (m <sup>-1</sup> )	SUVA (L/mg·m)
D.W.			6.55	1.42	–	–	–
HA10	–	Feed	7.08	5.18	3.7	0.237	6.35
	1	Permeate	6.62	4.25	0.8	0.010	1.00
		Retentate	6.81	10.02	8.3	0.591	7.10
	2	Permeate	6.59	3.45	1.1	0.032	2.73
		Retentate	6.72	8.54	8.1	0.550	6.77
	3	Permeate	6.53	4.32	1.3	0.061	4.54
		Retentate	6.74	7.41	8.3	0.469	5.63
	–	Feed	7.29	11.66	8.5	0.474	5.55
HA20	1	Permeate	6.62	4.76	1.6	0.029	1.69
		Retentate	7.00	16.89	16.5	1.197	7.24
	2	Permeate	6.70	6.15	2.1	0.067	3.10
		Retentate	6.90	15.56	17.2	1.105	6.41
	3	Permeate	6.53	6.53	2.6	0.104	3.92
		Retentate	6.79	14.42	15.8	1.086	6.86
HR	–	Feed	7.78	300	3.4	0.043	1.21
	1	Permeate	7.57	283	1.8	0.040	2.11
		Retentate	7.58	290	2.5	0.049	1.88
	2	Permeate	7.62	289	1.9	0.041	2.05
		Retentate	7.60	275	2.5	0.041	1.56
	3	Permeate	7.59	293	1.9	0.036	1.79
		Retentate	7.62	280	2.3	0.040	1.65
	–	Feed	6.69	642	7.9	0.110	1.37
SN	1	Permeate	7.87	711	5.3	0.086	1.58
		Retentate	6.52	654	6.3	0.111	1.75
	2	Permeate	6.04	600	5.8	0.093	1.57
		Retentate	5.60	639	6.7	0.111	1.63
	3	Permeate	5.89	614	5.9	0.092	1.53
		Retentate	5.68	631	6.7	0.112	1.64

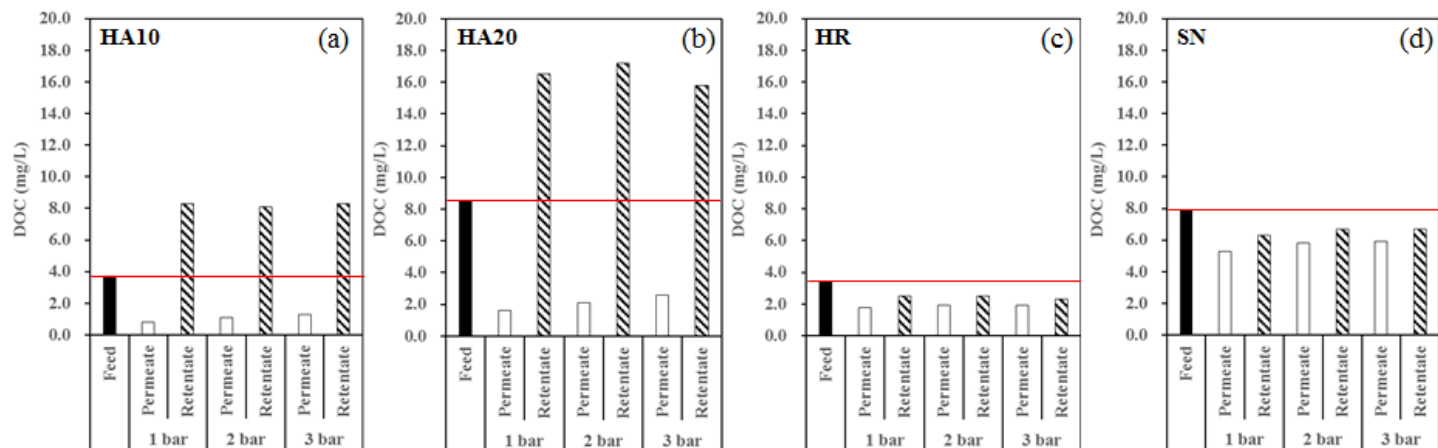


Figure 12 Value of DOC: (a) HA10; (b) HA20; (c) HR; (d) SN

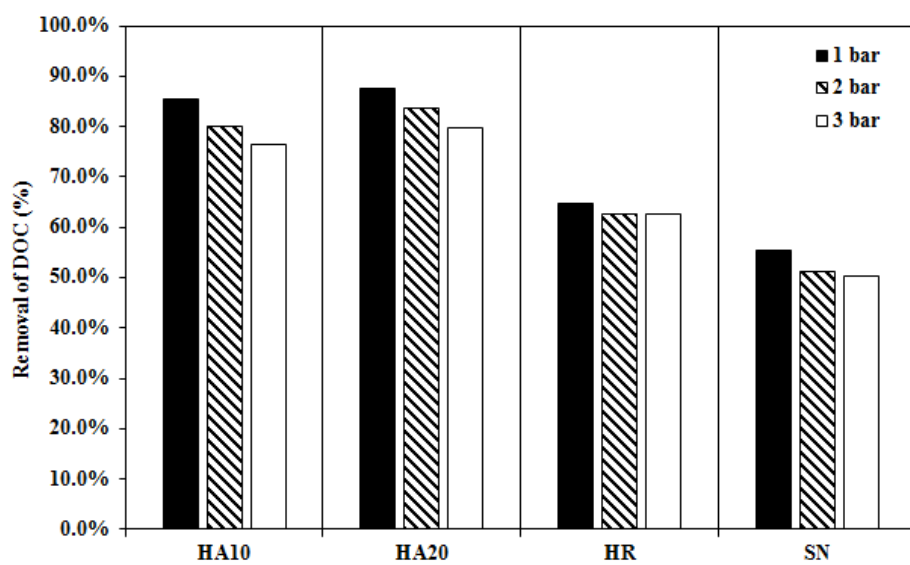


Figure 13 Removal of DOC

## 4.2.3 모델 분석

### 4.2.3.1 Hermia 모델 : 기작 분석

Hermia 모델은 flux가 감소하는 현상을 여러 가지 공극 막힘 기작으로 해석하는 모델이며, 막 오염 초기에는 Complete pore blocking, Intermediate pore blocking, Internal pore blocking이 이루어지다가 막 오염이 증가하면서 Cake formation이 형성되는 것으로 알려져 있다. 한편 막 표면에서 발생하는 Complete pore blocking과 Intermediate pore blocking은 Complete pore blocking이 발생한 후에 Intermediate pore blocking이 일어나게 되며, 최종적으로 Cake formation으로 귀결된다. Hermia 모델을 이용하여 실험값을 분석한 결과는 Table 13과 같으며, 해석된 인자를 이용하여 구한 flux와 실험값은 Figure 14과 Figure 15와 같다.

전체적으로 Cake formation 모델이 가장 낮은 SAE를 나타내어 실험값을 가장 잘 모사하는 것으로 나타났으며, 모사수인 HA10과 HA20은 1 bar에서 Complete pore blocking 모델이, HR과 SN은 3 bar에서 Intermediate pore blocking 모델이 가장 적합하였다.

HA10과 HA20이 1 bar에서 2, 3 bar와 달리 Complete pore blocking 모델이 더 적합하게 해석된 이유는 낮은 막간압력차에 의해 막 오염이 적게 발생하여 Cake 층이 형성되기 보다는 막 오염 초기 단계인 Complete pore blocking 모델이 적합하게 된 것으로 판단된다.



Table 10 Hermia model parameters obtained by fitting models to experimental data

		HA10			HA20			HR			SN		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Complete pore blocking	a	-0.003	-0.015	-0.027	-0.004	-0.013	-0.028	-0.006	-0.034	-0.055	-0.016	-0.029	-0.050
	b	4.270	4.886	5.275	4.277	4.842	5.202	4.139	4.930	5.279	4.097	4.647	5.088
	SAE	<b>3.856</b>	21.762	49.885	<b>3.914</b>	16.576	46.337	13.218	71.697	87.123	108.492	138.307	129.682
Internal pore blocking	a	2.01.E-04	6.82.E-04	1.05.E-03	2.68.E-04	6.34.E-04	1.14.E-03	3.78.E-04	1.67.E-03	2.36.E-03	1.21.E-03	1.75.E-03	2.47.E-03
	b	1.18.E-01	8.68.E-02	7.15.E-02	1.18.E-01	8.88.E-02	7.41.E-02	1.26.E-01	8.44.E-02	7.07.E-02	1.28.E-01	9.70.E-02	7.72.E-02
	SAE	4.073	19.543	45.368	4.141	14.658	40.921	11.891	55.019	61.737	87.979	109.896	89.074
Intermediate pore blocking	a	4.88.E-05	1.26.E-04	1.61.E-04	6.55.E-05	1.19.E-04	1.83.E-04	1.00.E-04	3.34.E-04	4.11.E-04	3.74.E-04	4.22.E-04	5.01.E-04
	b	1.40.E-02	7.52.E-03	5.10.E-03	1.39.E-02	7.86.E-03	5.46.E-03	1.59.E-02	7.00.E-03	4.84.E-03	1.60.E-02	9.12.E-03	5.64.E-03
	SAE	4.328	17.369	40.993	4.456	12.776	35.643	10.591	38.066	<b>34.917</b>	67.529	81.609	<b>47.081</b>
Cake formation	a	1.43.E-06	2.14.E-06	1.92.E-06	1.95.E-06	2.13.E-06	2.40.E-06	3.51.E-06	6.79.E-06	6.43.E-06	1.83.E-05	1.26.E-05	1.07.E-05
	b	1.95.E-04	5.60.E-05	2.56.E-05	1.92.E-04	6.12.E-05	2.92.E-05	2.51.E-04	4.31.E-05	1.82.E-05	2.14.E-04	6.34.E-05	1.63.E-05
	SAE	4.902	<b>13.105</b>	<b>32.997</b>	5.185	<b>10.523</b>	<b>25.226</b>	<b>8.482</b>	<b>5.444</b>	37.690	<b>22.701</b>	<b>14.105</b>	119.296

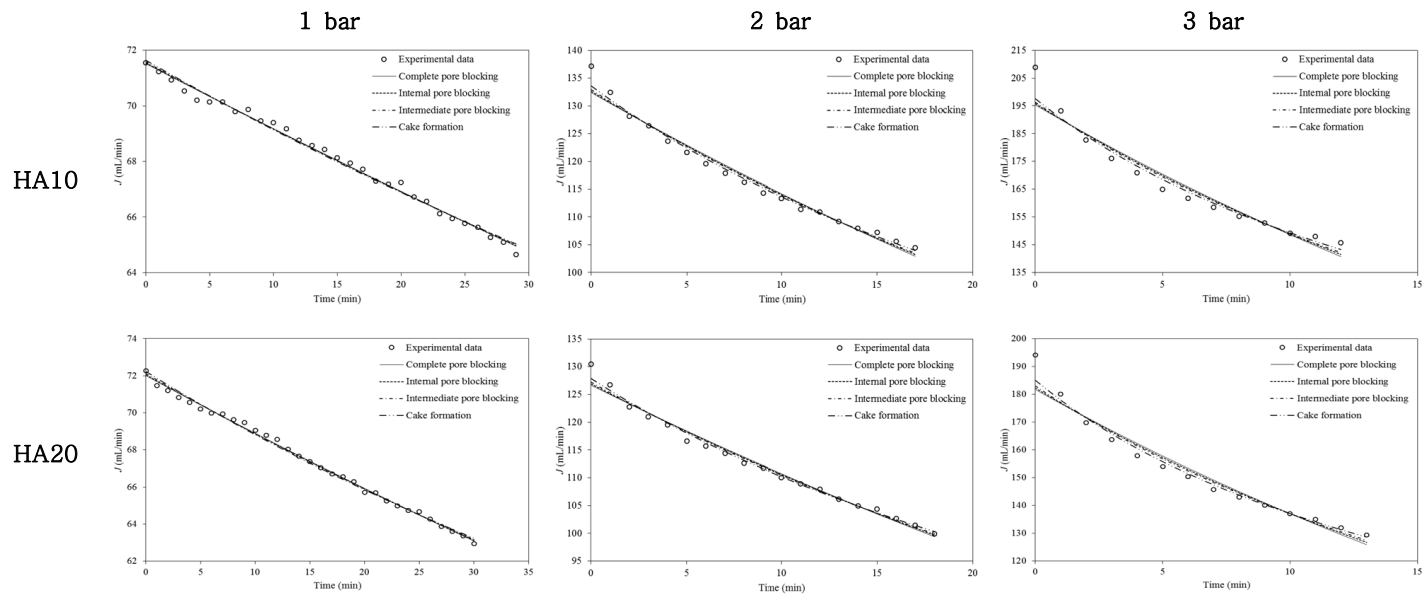


Figure 14 Hermia model analyses: HA10, HA20

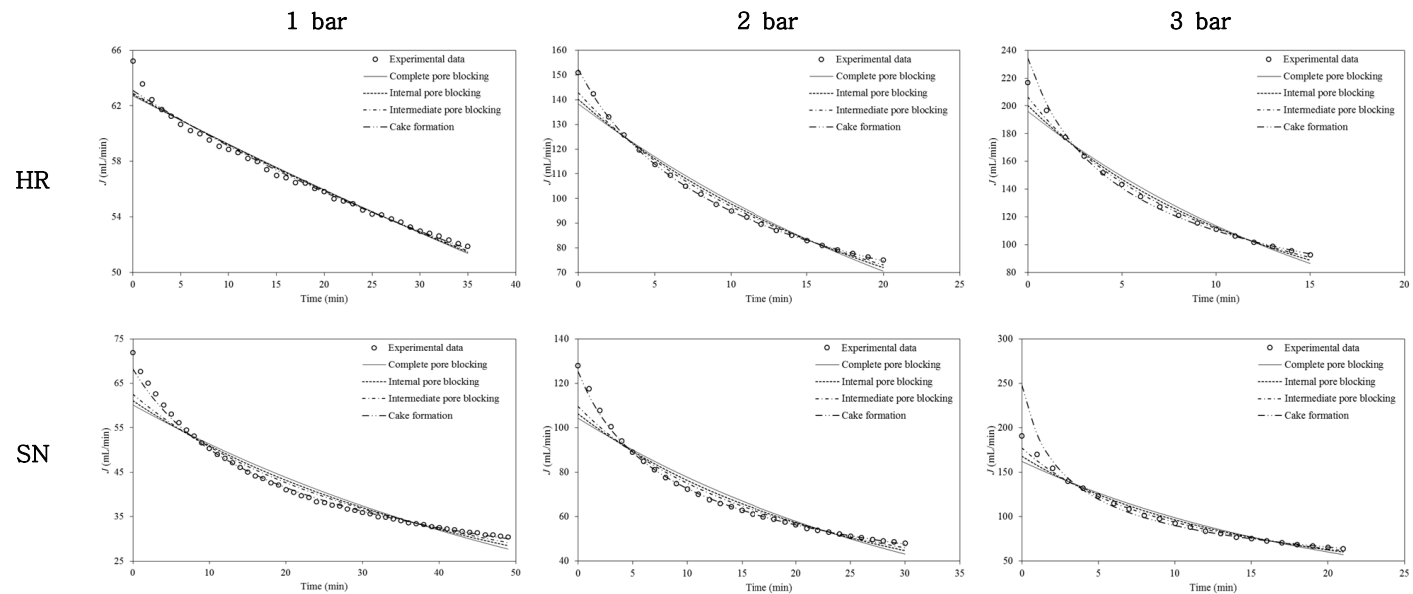


Figure 15 Hermia model analyses: HR, SN

#### 4.2.3.2 직렬저항 모델 : 막 오염 분석

세척과정을 통하여 회복된 flux와 직렬저항모델을 이용하여 각각의 실험조건에 따른 막 저항을 산정하였다 (Figure 16). 실험에 따른 초기 flux ( $J_0$ )의 차이로 인하여 막 자체의 저항  $R_M$ 은  $1.17.E+11 \sim 1.40.E+11 \text{ m}^{-1}$ 의 범위에서 평균  $1.29.E+11 \pm 6.94.E+11 \text{ m}^{-1}$ 을 나타내었다.

총 막 저항  $R_T$ 는 D.W.을 제외한 모든 유입수에 대하여 막간압력차가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다.  $R_T$ 에서  $R_M$ 을 제외한 막 오염에 의한 저항  $R_F$ 는 모든 유입수에서  $R_M$ 이 큰 차이를 보이고 있지 않기 때문에  $R_F$  역시 막간압력차가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보인다. 이는  $R_T$ 의 증가는  $R_F$ 의 증가로 인한 것이라고 판단할 수 있다.  $R_F$ 는 HA10은  $1.33.E+10 \sim 5.56.E+10$ , HA20은  $1.83.E+10 \sim 6.88.E+10$ , HR은  $3.50.E+10 \sim 1.65.E+11$ , SN은  $1.69.E+11 \sim 2.79.E+11 \text{ m}^{-1}$ 의 범위를 나타내었다.

HA10, HA20은 HR, SN에 비하여 낮은  $R_F$ 값을 나타내어, 모사수가 자연수보다 상대적으로 막 오염이 적게 발생했음을 확인할 수 있었다. 이는 앞서 살펴본 바와 같이 모사수와 자연수의 수중 유기물의 특성과 세라믹 막의 특성에 기인한 것이다. 소수성 경향을 띄는 모사수의 유기물질은 친수성을 띄는 세라믹 막 표면에 부착되기 보다는 농축이 되어 막 오염을 적게 발생시키며 유기물의 제거율이 높은 반면, 친수성 경향을 띄는 자연수의 유기물질은 세라믹 막 표면에 부착되어 막 오염을 크게 발생시켰으며 막의 공극을 통하여 유기물질이 빠져나와 유기물의 제거율이 상대적으로 낮음을 확인할 수 있다.

$R_F$ 는  $R_{RF}$ 와  $R_{IRF}$ 의 합으로 이루어진다.  $R_{RF}$ 는 물리적 세척으로 회복이 된 flux를 이용하여 계산된 값이며,  $R_{IRF}$ 는 물리적 세척 후 화학적 세척

을 통하여 회복이 된 flux에 의하여 계산되었다.  $R_{IRF}$ 가 차지하는 비율은 HA10은 1.04 ~ 54.22, HA20은 0.00 ~ 56.00, HR은 0.00 ~ 45.93, SN은 27.40 ~ 48.99 %의 범위를 나타내었다.

비가역적인 막 오염인  $R_{IRF}$ 는 D.W.을 제외한 모든 유입수에 대하여 막간압력차가 증가함에 따라 증가하였다. 이는 막간압력차가 증가함에 따라 막을 통과하는 여과량이 증가하며, 막 표면에 형성되는 Cake 층이 압착되기 때문이다. 낮은 막간압력차에서는 비가역적인 막 오염이 거의 발생하지 않았으므로, 주기적인 물리적인 세척만으로 flux를 유지할 수 있다.

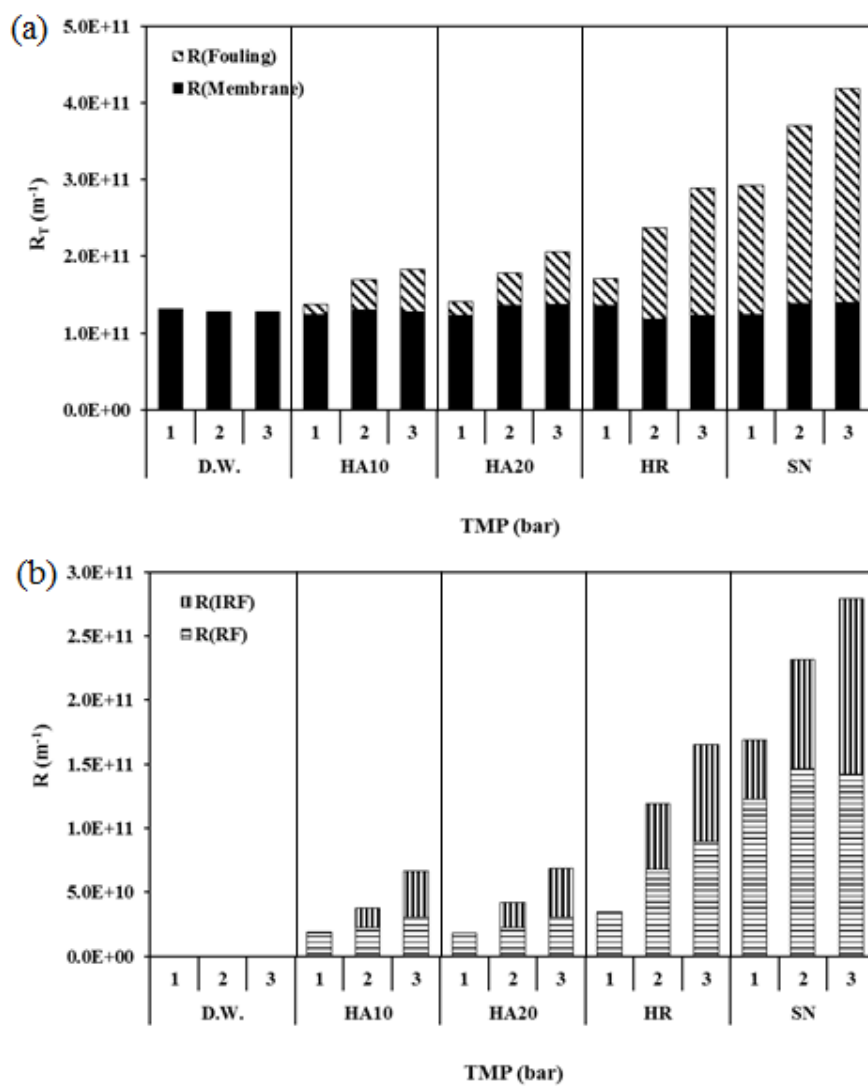


Figure 16 Value of resistance: (a) Membrane and fouling; (b) Reversible and irreversible fouling

## 제 5장 결론

본 연구에서는 세라믹 막을 이용하여 수중에 존재하는 유기물을 제거하는 경우의 여과 특성과 막 오염 기작 및 특성을 살펴보았다. 실험은 증류수 (D.W.), 모사수인 Humic acid 용액 (HA10, HA20)과 현장수 (HR, SN)를 유입수로 하여 십자류 여과방식을 이용하여 일정한 십자류 유량과 온도 조건에서 막간압력차를 변화시켜 여과수가 2 L가 될 때까지 진행하였다.

실험에 사용한 세라믹 막의 투과성능 (Permeability)은 10, 25, 40 °C로 온도가 증가함에 따라 각각  $233.76 \pm 2.92$ ,  $320.06 \pm 5.07$ ,  $396.68 \pm 4.50$  LMH로 증가하였으며, 이는 온도가 올라감에 따라 물의 점성이 낮아져 flux가 증가하였기 때문이다.

유입수를 대상으로 여과실험을 수행한 결과, 막간압력차가 증가할수록 flux의 감소가 크게 일어나고 여과시간은 단축되는 경향을 보였으며, 모사수보다 현장수의 flux 감소가 크게 나타났다. 유입수, 여과수, 농축수의 수질 특성을 분석한 결과, 모사수인 HA10과 HA20은 소수성 고분자 물질로, 현장수인 HR과 SN은 친수성 저분자 물질로 주로 이루어진 것으로 나타났다. 이러한 유입수의 특성으로 인하여 여과과정에서 소수성을 가지는 모사수는 농축이 일어나면서 막 오염이 적게 발생하였으나, 친수성을 가지는 현장수는 농축이 되기보다는 막 표면에 막 오염을 유발하는 것으로 나타났다.

여과실험의 결과를 바탕으로 Hermia 모델을 이용하여 막 오염의 기작을 해석한 결과, 전체적으로 Cake formation 모델이 실험값을 가장 잘 모사하는 것으로 나타났다. 여과실험 후 단계적인 세척으로 회복된 flux와 직렬저항모델을 이용하여 막 오염 특성을 평가하였다. 막간압력차가

증가할수록 총 막 오염은 증가하였으며, 물리적 세척으로 회복이 불가능한 비가역적 막 오염의 비율 또한 증가하는 것으로 확인하였다. 또한, 모사수인 HA10과 HA20보다 현장수인 HR과 SN의 막 오염이 크게 발생하였다.



## 참고문헌

Abadi SRH, Sebzari MR, Hemati M, Rekabdar F, Mohammadi T. 2011. Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater. *Desalination* **265**: 222–228.

Agana BA, Reeve D, Orbell JD. 2011. Optimization of the operational parameters for a 50 nm ZrO<sub>2</sub> ceramic membrane as applied to the ultrafiltration of post-electrode position rinse wastewater. *Desalination* **278**: 325–332.

Agana BA, Reeve D, Orbell JD. 2013. Performance optimization of a 5 nm TiO<sub>2</sub> ceramic membrane with respect to beverage production wastewater. *Desalination* **311**: 162–172.

Alpatova AL, Davies SH, Masten SJ. 2013. Hybrid ozonation-ceramic membrane filtration of surface waters: The effect of water characteristics on permeate flux and the removal of DBP precursors, dicloxacillin and ceftazidime. *Separation and Purification Technology* **107**: 179–186.

Amarsanaa B, Park JY, Figoli A, Drioli E. 2013. Optimum operating conditions in hybrid water treatment process of multi-channel ceramic MF and polyethersulfone beads loaded with photocatalyst. *Desalination and Water Treatment* **51**: 5260–5267.

Amarsanaa B, Park JY. 2015. Effect of water back-flushing and PP beads in hybrid water treatment of multi-channel alumina MF and photocatalyst-coated PP beads. *Desalination and Water Treatment* **54**: 1457–1469.

Angelis LD, Cortalezzi MMFD. 2013. Ceramic membrane filtration of organic compounds: Effect of concentration, pH, and mixtures interactions on fouling. *Separation and Purification Technology* **118**: 762–775.

Barredo-Damas S, Alcaina-Miranda MI, Iborra-Clar MI, Mendoza-Roca A, Gemma M. 2011. Effect of pH and MWCO on textile effluents ultrafiltration by tubular ceramic membranes. *Desalination and Water Treatment* **27**: 81-89.

Blanpain-Avet P, Faille C, Delaplace G, Benezech T. 2011. Cell adhesion and related fouling mechanism on a tubular ceramic microfiltration membrane using *Bacillus cereus* spores. *Journal of Membrane Science* **385**: 200– 216.

Buekenhoudt A, Bisignano F, Luca GD, Vandezande P, Wouters M, Verhulst K. 2013. Unravelling the solvent flux behaviour of ceramic nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* **439**: 36–47.

Chen D, Columbia M. 2011. Enzymatic control of alginate fouling of dead-end MF and UF ceramic membranes. *Journal of Membrane Science* **381**: 118– 125.

Chen P, Zong Z, Liu F, Xing W. 2015. Cleaning ceramic membranes used in treating desizing wastewater with a complex-surfactant SDBS-assisted method. *Desalination* **365**: 25–35.

Cui Z, Xing W, Fan Y, Xu N. 2011. Pilot study on the ceramic membrane pre-treatment for seawater desalination with reverse osmosis in Tianjin Bohai Bay. *Desalination* **279**: 190–194.

de-la-Ruvia A, Rodriguez M, Prats D. 2006. pH, Ionic strength and flow velocity effects on the NOM filtration with TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> membranes. *Separation and Purification Technology* **52**: 325–331.

Ebrahimi M, Schmitz O, Kerker S, Liebermann F, Czermak P. 2013. Dynamic cross-flow filtration of oilfield produced water by rotating ceramic filter discs. *Desalination and Water Treatment* **51**: 1762-1768.

Farsi A, Boffa V, Qureshi HF, Nijmeijer A, Winnubst L, Christensen ML. 2014. Modeling water flux and salt rejection of mesoporous -alumina and microporous organosilica membranes. *Journal of Membrane Science* **470**: 307–315.

Fujioka T, Khan SJ, McDonald JA, Nghiem LD. 2014. Nanofiltration of trace organic chemicals: A comparison between ceramic and polymeric membranes. *Separation and Purification Technology* **136**: 258–264.

Fujioka T, Nghiem LD. 2015. Fouling control of a ceramic microfiltration membrane for direct sewer mining by backwashing with ozonated water. *Separation and Purification Technology* **142**: 268–273.

Gomes MCS, Arroyo PA, Pereira NC. 2011. Biodiesel production from degummed soybean oil and glycerol removal using ceramic membrane. *Journal of Membrane Science* **378**: 453– 461.

Guirgis A, Gay-de-Montella R, Faiz R. 2015. Treatment of produced water streams in SAGD processes using tubular ceramic membranes. *Desalination* **358**: 27–32.

Gyeong GM, Park JY. 2015. Role of photo-oxidation and adsorption at water back-flushing in hybrid water treatment of multi-channels alumina MF and PP beads coated with photocatalyst. *Desalination and Water Treatment* **54**: 1029-1037.

Hashino, M., Katagiri, T., Kubota, N., Ohmukai, Y., Maruyama, T. and Matsuyama, H. 2011. Effect of membrane surface morphology on membrane

fouling with sodium alginate. *Journal of Membrane Science* **366**(1–2): 258-265.

Hermia J. 1982. Constant pressure blocking filtration laws-Application to power-law non-Newtonian fluids. *Chemical Engineering Research and Design* **60a**: 183-187

Huang, H., Lee, N., Young, T., Gary, A., Lozier, J.C. and Jacangelo, J.G. 2007. Natural organic matter fouling of low-pressure, hollow-fiber membranes: Effects of NOM source and hydrodynamic conditions. *Water Research* **41**(17): 3823-3832.

Karnik BS, Davies SH, Baumann MJ, Masten SJ. 2005. The effects of combined ozonation and filtration on disinfection by-product formation. *Water Research* **39**: 2839–2850.

Kim, H.-C. and Dempsey, B.A. 2013. Membrane fouling due to alginate, SMP, EfOM, humic acid, and NOM. *Journal of Membrane Science* **428**(0): 190-197.

Konieczny K, Bodzek M, Rajca M. 2006. A coagulation–MF system for water treatment using ceramic membranes. *Desalination* **198**: 92–101.

Lee, E.K., Chen, V. and Fane, A.G. 2008. Natural organic matter (NOM) fouling in low pressure membrane filtration -- effect of membranes and operation modes. *Desalination* **218**(1-3): 257-270.

Lee HW, Kim SG, Choi JS, Kim SK, Oh HJ, Lee WT. 2013. Effects of water temperature on fouling and flux of ceramic membranes for wastewater reuse. *Desalination and Water Treatment* **51**: 5222-5230.

Lee SJ, Dilaver M, Park PK, Kim JH. 2013. Comparative analysis of fouling characteristics of ceramic and polymeric microfiltration membranes using filtration models. *Journal of Membrane Science* **432**: 97–105.

Lee SJ, Dilaver M, Park PK, Kim JH. 2013. Comparative analysis of fouling characteristics of ceramic and polymeric microfiltration membranes using filtration models. *Journal of Membrane Science* **432**: 97–105.

Lee, S. and Cho, J. 2004. Comparison of ceramic and polymeric membranes for natural organic matter (NOM) removal. *Desalination* **160**(3): 223-232.

Lee W, Lee HW, Choi JS, Oh HJ. 2014. Effects of transmembrane pressure and ozonation on the reduction of ceramic membrane fouling during water reclamation. *Desalination and Water Treatment* **52**: 612-617.

Li M, Wu G, Guan Y, Zhang X. Treatment of river water by a hybrid coagulation and ceramic membrane process. *Desalination* **280**: 114–119.

Li W, Zhou L, Xing W, Xu N. 2010. Coagulation-microfiltration for lake water purification using ceramic membranes. *Desalination and Water Treatment* **18**: 239-244.

Lim GT, Jeong HG, Hwang IS, Kim DH, Park NE, Cho JW. 2009. Fabrication of a silica ceramic membrane using the aerosol flame deposition method for pretreatment focusing on particle control during desalination. *Desalination* **238**: 53–59.

Majewska-Nowak K, Kawiecka-Skowron J. 2011. Ceramic membrane behaviour in anionic dye removal by ultrafiltration. *Desalination and Water Treatment* **34**: 367-373.

Marchetti P, Butte A, Livingston AG. 2012. An improved phenomenological model for prediction of solvent permeation through ceramic NF and UF membranes. *Journal of Membrane Science* **415–416**: 444–458.

Mori M, Sugita T, Mase A, Funatogawa T, Kikuchi M, Aizawa K, Kato S, Saito Y, Ito T, Itabashi H. 2013. Photodecomposition of humic acid and natural organic matter in swamp water using a TiO<sub>2</sub>-coated ceramic foam filter: Potential for the formation of disinfection byproducts. *Chemosphere* **90**: 1359–1365.

Oulton R, Hasse JP, Kaalberg S, Redmond CT, Nalbandian MJ, Cwiertny DM. 2015. Hydroxyl radical formation during ozonation of multiwalled carbon nanotubes: Performance optimization and demonstration of a reactive CNT filter. *Environmental Science and Technology* **49**: 3687–3697.

Park HS, Kim YH, An BR, Choi HC. 2012. Characterization of natural organic matter treated by iron oxide nanoparticle incorporated ceramic membrane-ozonation process. *Water Research* **46**: 5861–5870.

Perez-Galvez R, Guadix EM, Berge JP, Guadix A. 2011. Operation and cleaning of ceramic membranes for the filtration of fish press liquor. *Journal of Membrane Science* **384**: 142–148.

Ruohomaki K, Nystrom M. 2000. Fouling of ceramic capillary filters in vacuum filtration of humic acid. *Filtration and Separation* **37**: 51–57.

Schlichter B, Mavrov V, Chmiel H. 2003. Study of a hybrid process combining ozonation and membrane filtration - filtration of model solutions. *Desalination* **156**: 257–265.

Sentana I, Puche RDS, Sentana E, Prats D. 2011. Reduction of chlorination byproducts in surface water using ceramic nanofiltration membranes. *Desalination* **277**: 147–155.

Shang R, Verliefde ARD, Hu J, Zeng Z, Lu J, Kemperman AJB, Deng H, Nijmeijer K, Heijman SGJ, Rietveld LC. 2014. Tight ceramic UF membrane as RO pre-treatment: The role of electrostatic interactions on phosphate rejection. *Water Research* **48**: 498-507.

Sklari SD, Szymanska K, Pagana AE, Samaras P, Zaspalis VT, Zouboulis AI. 2013. NanoMembraneWater: development of innovative hybrid processes for contaminated water treatment using nanoporous membranes. *Desalination and Water Treatment* **51**: 4938-4946.

Stylianou SK, Sklari SD, Zamboulis D, Zaspalis VT, Zouboulis AI. 2015. Development of bubble-less ozonation and membrane filtration process for the treatment of contaminated water. *Journal of Membrane Science* **492**: 40-47.

Sutskover-Gutman I, Hasson D, Semiat R. 2010. Humic substances fouling in ultrafiltration processes. *Desalination* **261**: 218-231.

Szymaneka K, Zouboulis AI, Zamboulis D. 2014. Hybrid ozonation–microfiltration system for the treatment of surface water using ceramic membrane. *Journal of Membrane Science* **468**: 163–171.

Vela M, Blanco S, Garcia J, Rodriguez E. 2009. Analysis of membrane pore blocking models adapted to crossflow ultrafiltration in the ultrafiltration of PEG. *Chemical Engineering Journal* **149**: 232-241

Xia S, Zhou Y, Ma R, Xie Y, Chen J. 2013. Ultrafiltration of humic acid and surface water with tubular ceramic membrane. *Desalination and Water Treatment* **51**: 5319-5326.

Xia S, Zhou Y, Ma R, Xie Y, Chen J. 2013. Ultrafiltration of humic acid and surface water with tubular ceramic membrane. *Desalination and Water Treatment* **51**: 5319–5326.

Yang GCC, Yen CH. 2013. The use of different materials to form the intermediate layers of tubular carbon nanofibers/carbon/alumina composite membranes for removing pharmaceuticals from aqueous solutions. *Journal of Membrane Science* **425–426**: 121–130.

Yang Y, Chen R, Xing W. 2011. Integration of ceramic membrane microfiltration with powdered activated carbon for advanced treatment of oil-in-water emulsion. *Separation and Purification Technology* **76**: 373–377.

Yazdanshenas M, Soltanieh M, Nejad SART, Follaudeau L. 2010. Cross-flow microfiltration of rough non-alcoholic beer and diluted malt extract with tubular ceramic membranes: Investigation of fouling mechanisms. *Journal of Membrane Science* **362**: 306–316.

Yin N, Zhong Z, Xing W. 2013. Ceramic membrane fouling and cleaning in ultrafiltration of desulfurization wastewater. *Desalination* **319**: 92–98.

Zhang H, Zhong Z, Xing W. 2013. Application of ceramic membranes in the treatment of oilfield-produced water: Effects of polyacrylamide and inorganic salts. *Desalination* **309**: 84–90.

Zhang Q, Xu R, Xu P, Chen R, He Q, Zhong J, Gu X. 2014. Performance study of  $ZrO_2$  ceramic micro-filtration membranes used in pretreatment of DMF wastewater. *Desalination* **346**: 1–8.

Zhang X, Fan L, Roddick FA. 2013. Understanding the fouling of a ceramic microfiltration membrane caused by algal organic matter released from *Microcystis aeruginosa*. *Journal of Membrane Science* **447**: 362–368.



Zhang X, Fan L, Roddick FA. 2014. Feedwater coagulation to mitigate the fouling of a ceramic MF membrane caused by soluble algal organic matter. *Separation and Purification Technology* **133**: 221–226.

Zhang X, Fan L, Roddick FA. 2015. Effect of feedwater pre-treatment using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for mitigating the fouling of a ceramic MF membrane caused by soluble algal organic matter. *Journal of Membrane Science* **493**: 683–689.

Zhang X, Guo J, Wang L, Hu J, Zhu J. 2013. In situ ozonation to control ceramic membrane fouling in drinking water treatment. *Desalination* **328**: 1–7.

Zhou J, Wandera D, Husson S. Mechanisms and control of fouling during ultrafiltration of high strength wastewater without pretreatment. *Journal of Membrane Science* **488**: 103–110

Zhu H, Wen X, Huang X. 2012. Characterization of membrane fouling in a microfiltration ceramic membrane system treating secondary effluent. *Desalination* **284**: 324–331.

Zhu H, Zhang Z. 2012. Relationship between feed water quality and membrane performance during the filtration of real secondary effluent. *Desalination and Water Treatment* **50**: 34–42.

## Abstract

Recent requirements for a stable supply of high quality water resources is enlarged, Membrane processes is attracting attention. Membrane processes can simply secure high-quality water resources. Among them, ceramic membranes have a good permeability and physicochemical strength and can apply to various field. The membrane fouling is inevitable in the process. Since membrane fouling to shorten the life of the membrane and down the efficiency of the membrane process, it is necessary to control. In the water treatment process, the main substances which induce membrane fouling is organic matter present in the water. In addition, the membrane fouling is known to be greatly affected by trans-membrane pressure. In this study, aqueous organic matters are removed by using a ceramic membrane. The filtration properties and membrane fouling mechanisms are examined. The experiment conducted using a cross flow filtration system. Filtration experiments were performed until 2 L. The cross flow rate and temperature are constant, but trans-membrane pressures are various. Feed waters are distilled water, humic acid solutions (HA10, HA20) and natural water (HR, SN). Water quality analyses conduct F-EEM, DOC, UVA<sub>254</sub> and SUVA. The permeation test was carried out using distilled water in order to evaluate the performance of the ceramic membranes prior to filtration experiments. Ceramic membrane permeability used in the

experiment at 10, 25, 40 °C is  $233.76 \pm 2.92$ ,  $320.06 \pm 5.07$ ,  $396.68 \pm 4.50$  LMH, respectively. In results of filtration tests using feed water, flux declines has increased as increasing trans-membrane pressures. Flux decline in natural waters was greater than in humic acid solutions. Analysis of the water quality characteristic, humic acid solutions (HA10, HA20) and natural waters (HR, SN) were composed of hydrophobic high molecular weight matter and hydrophilic low molecular weight matter, respectively. Membrane fouling was caused less by concentration in humic acid solutions including hydrophobicity. But natural water including hydrophilicity was causing membrane fouling rather than concentration. The results of the filtration experiments were analyzed the mechanism of membrane fouling by using Hermia' s model. Cake formation model is the best describe the experimental values overall. Overall, cake formation model was the most appropriate. Membrane fouling characteristics were evaluated by using resistance-in-series model and recovered fluxes. Total fouling resistance has increased as trans-membrane pressure has increased. The proportion of irreversible membrane fouling was increased. Membrane fouling of natural water were more than humic acid solutions.

**Keyword :** Ceramic membrane, Aqueous organic matter, Fouling, Water treatment

**Student number :** 2014-20055